

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas. inéditas



TESIS DOCTORAL

Teoría molecular de funciones de exceso de mezclas binarias

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Jesús Santamaría Antonio

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



530352707X

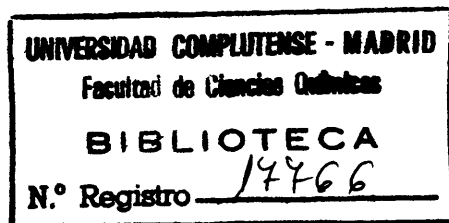
TEORIA MOLECULAR DE FUNCIONES DE
EXCESO DE MEZCLAS BINARIAS

TESIS

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

por x-53-044374-X

JESUS SANTAMARIA ANTONIO



Departamento de Química-Física

Instituto de Química-Física "Rocasolano"

Madrid, Octubre 1974

A mis padres

Este trabajo se ha realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid y en la Sección de Termodinámica Estadística del Instituto "Rocasclano", bajo la dirección del Dr. D. Manuel Lombardero Díaz, Investigador Científico del C.S.I.C., a quien expreso mi agradecimiento.

Deseo manifestar mi reconocimiento al Profesor D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física, por el asesoramiento y atención prestados durante la realización de este trabajo.

Igualmente doy las gracias al Profesor D. Jesús Morcillo Rubio, Catedrático de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la mencionada Facultad, por haber aceptado la presentación de esta Tesis.

Asimismo es de justicia señalar, y doy gracias por ello, que durante la realización de este trabajo he disfrutado de una beca del Plan de Desarrollo para la Formación de Personal Investigador.

Finalmente expreso mi gratitud al Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid y a la Junta de Energía Nuclear ya que sin su ayuda no hubiera sido posible realizar este trabajo.

I N D I C E

	<u>página</u>
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
TEORIA DE CELDA DE SISTEMA TERNARIOS Y PROBLEMA DEL ORDEN-DESORDEN DE LOS MISMOS	9
1.1.- <i>Magnitudes configuracionales</i>	10
1.2.- <i>Resumen de la teoría de Kirkwood</i>	12
1.3.- <i>Función de partición de un sistema ternario</i> .	17
1.4.- <i>El problema del orden-desorden en la teoría de celda de un sistema ternario</i>	19
CAPITULO II	
TEORIA DE HUECOS DE MEZCLAS LIQUIDAS BINARIAS	30
2.1.- <i>El problema del orden-desorden en la teoría de huecos de un sistema binario. Aproximación cua siquímica</i>	33
2.2.- <i>Energía potencial de celda y volúmenes libres en la aproximación de esfericalización. Pará- metros medios</i>	37
2.3.- <i>Energía de red y Energía de interacción en la aproximación cuasiquímica</i>	49
2.3.1.- <i>Cálculo de la Energía de red</i>	49
2.3.2.- <i>Cálculo de las energías de interacción en la aproximación cuasiquímica</i>	52

2.4.- Función de partición. Función Helmholtz y Ecuación de estado	55
2.4.1.- Función de partición	55
2.4.2.- Función Helmholtz	58
2.4.3.- Ecuación de estado	60
2.5.- Determinación de los parámetros asociados a la teoría	63

CAPITULO III

APROXIMACIONES A LA TEORIA DE HUECOS DE MEZCLAS BINARIAS	67
3.1.- El problema del volumen libre: Aproximaciones al mismo	68
3.2.- Teorías de huecos en la aproximación de Bragg-Williams	74
3.3.- Teorías de huecos en la aproximación cuasi <u>qu</u> ímica	80

CAPITULO IV

FUNCIONES DE EXCESO	90
4.1.- Energía Gibbs de exceso	91
4.1.1.- Energía Gibbs de exceso en la <u>aproxi</u> mación de Bragg-Williams	93
4.1.2.- Energía Gibbs de exceso en la <u>aproxi</u> mación cuasi <u>qu</u> ímica	96
4.2.- Entalp <u>ía</u> de exceso	99
4.2.1.- Entalp <u>ía</u> de exceso en la aproximación de Bragg-Williams	100 101
4.2.2.- Entalp <u>ía</u> de exceso en la aproximación cuasi <u>qu</u> ímica	104
4.3.- Volumen de exceso	

CAPITULO V

RESULTADOS NUMERICOS Y COMPARACION CON LA EXPERIENCIA	106
5.1.- <i>Cálculo de valores numéricos de los parámetros asociados al modelo de celda</i>	108
5.1.1.- Cálculo de x en la aproximación de Bragg-Williams	111
a) Aproximación de Díaz Peña y Lombardero	112
b) Aproximación del pozo rectangular.	115
5.1.2.- Cálculo de parámetros en la aproximación cuasiquímica	118
a) Cuasiquímica, caso sin huecos	123
b) Cuasiquímica, con la expresión exacta del volumen libre	126
c) Cuasiquímica, con aproximación de Díaz Peña y Lombardero al volumen libre	126
3.2.- <i>Resultados numéricos de las funciones de exceso y comparación con la experiencia</i>	132
5.2.1.- Valores experimentales de las funciones de exceso	132
5.2.2.- Resultados numéricos de las funciones de exceso	133
a) Influencia de las variaciones de los parámetros moleculares en las funciones de exceso	137
b) Influencia del tipo de aproximación al orden-desorden	150

c) Influencia de la aproximación al volumen libre (o influencia del número de huecos)	153
d) Resultados de la aproximación al potencial de celda	168
e) Comparación con otras teorías ...	174
RESUMEN Y CONCLUSIONES	181
BIBLIOGRAFIA	184
APENDICE	189

INTRODUCCION

El estudio del estado líquido desde un punto de vista molecular, es decir, el prodecir las propiedades macroscópicas a partir de las propiedades de las moléculas, en un tema que ha adquirido gran importancia en los últimos años, a pesar de las dificultades inherentes a tal estudio.

El estado líquido es intermedio entre el sólido y el gaseoso. Así mientras en el sólido el único movimiento de las moléculas es el vibracional en torno a posiciones de equilibrio con lo cual existe un orden de largo alcance, y en el gas las moléculas poseen una completa libertad de movimiento con lo que desaparece todo vestigio de orden; en el líquido por el contrario, a pesar de que las distancias moleculares son así tan pequeñas como el sólido el orden de largo alcance no existe ya que las moléculas se trasladan; sin embargo, existe evidencia experimental a partir de medidas de difracción de rayos X y de neutrones de que existe un cierto orden, orden de corto alcance, que se extiende a unos cuantos angstroms de una molécula de referencia.

Debido a esto la aplicación de los métodos de la

Mecánica Estadística a los líquidos presenta serias dificultades, a diferencia de lo que ocurre con los gases y sólidos. No obstante, en los últimos cuarenta años se han hecho progresos importantes en el tratamiento teórico del estado líquido, con el desarrollo de diversas teorías, que dan una descripción no ya cualitativa sino incluso cuantitativa de las propiedades de equilibrio de líquidos (puros y mezclas).

Existen dos métodos mecano-estadísticos distintos, aunque equivalente, de obtener expresiones para las propiedades termodinámicas de un sistema: a) a partir de las funciones de distribución, y b) a partir de la función de partición del sistema, que es el que se sigue en este trabajo.

El modelo de celda como base de la teoría termodinámico-estadística de líquidos.

El cálculo de la función de partición de líquidos (y gases densos) requiere la introducción de un modelo, concretamente el Modelo de Celda propuesto originalmente por Eyring y sus colaboradores¹ en 1936. Consiste en suponer que el volumen del líquido se encuentra dividido, mediante una red cristalina virtual, en celdas de modo que cada una de las N moléculas del sistema se encuentre localizada en una de esas celdas. Por supuesto que el número de celdas L de la red puede ser igual o mayor que el de moléculas; en el primer caso ($L=N$) todas las celdas están ocupadas por molé-

culas mientras que en el segunda hay L-N celdas vacías o "huecos"; ambas posibilidades se designan como Teoría de Celda sin huecos y Teoría de celda con huecos respectivamente.

La teoría de celda sin huecos fué originariamente desarrollada en 1937 por Lennard-Jones y Devonshire². Para calcular la función de partición estos autores hacen las siguientes suposiciones²⁻⁵:

a) El volumen V del sistema está dividido en N celdas (N =número de moléculas) geométricamente iguales y cuyos centros forman los nudos de una red cristalina regular. Cada una de las N moléculas se supone confinada en una de esas celdas.

b) El potencial real de una molécula en su celda se supone sustituido por un potencial medio de simetría esférica que depende solamente de la distancia de la molécula al centro de la celda. Para el cálculo de este potencial medio se admite que las moléculas vecinas en torno a la considerada se encuentren fijas en los centros de sus celdas respectivas, prescindiendo de este modo de todo efecto de correlación entre los movimientos de las diferentes moléculas. El problema se reduce por tanto a calcular la función de partición de una de estas partículas.

Posteriormente Kirkwood⁶ demostró que para líquidos puros esta teoría se podría obtener de la función de par-

tición exacta mediante aproximaciones matemáticas bien definidas. Más tarde en colaboración con Salsburg⁷ generalizó la teoría a sistemas multicomponentes. Prigogine y col⁸⁻¹⁰ combinaron las ideas de potencial promedio de las teorías de celda, con la teoría de Longuet-Higgins¹¹ de disoluciones conformes basada en el teorema de los estados correspondientes, creando el llamado modelo de potencial medio (MPM) posteriormente perfeccionado por Bellemans, Mathot y Simon¹². Las funciones de exceso de la mezcla se obtienen, en este modelo, por desarrollo en serie de potencias de cuatro parámetros adimensionales, funciones todas ellos de los parámetros de interacción, y donde los coeficientes del desarrollo aparecen en términos de las propiedades termodinámicas experimentales. Este modelo presenta varias limitaciones:

a) Postula una función de partición de la mezcla, sin deducirla teóricamente.

b) El método de los desarrollos en serie se caracteriza por su lenta convergencia y por exigir un conocimiento previo de medidas experimentales para los coeficientes del desarrollo, lo cual es una inconsistencia lógica desde el punto de vista teórico.

Pronto se vió, además, que las teorías sin huecos en cualquiera de sus versiones conducían a resultados de validez únicamente cualitativa, mientras que las Teorías de Celda con huecos han conducido en algunas de sus versiones

a resultados sorprendentemente buenos. En la Teoría de celda con huecos el cálculo de la función de partición presenta dos problemas fundamentales en cuyo estudio se ha centrado una buena parte de la investigación realizada: a) problema del orden-desorden; b) volumen libre.

a) Orden-desorden.- El problema del orden-desorden que en definitiva consiste en determinar el número de maneras diferentes de distribuir las N moléculas en las L celdas, no tiene solución exacta para una red tridimensional. En el estudio de líquidos, se han usado, casi exclusivamente, dos aproximaciones para resolver este problema: aproximación de Bragg-Williams y aproximación cuasi-química. La primera, que puede considerarse como de orden cero es sencilla de tratar y las teorías que se obtienen son de fácil manejo; sin embargo los resultados tienen un valor únicamente cualitativo. Por el contrario, la aproximación cuasi-química (aproximación de primer orden) es más compleja y las teorías resultantes son notablemente más laboriosas, pero los resultados son en general muy superiores tanto cualitativa como cuantitativamente.

b) Volumen libre.- El volumen libre, definido por la expresión:

$$j(\omega_i) = \int_{\Delta} \exp\left\{-\frac{1}{kT}[E(\vec{r}, \omega_i) - E(0, \omega)]\right\} d\vec{r}$$

es una magnitud de la máxima importancia en toda la teoría

de celda. En esa expresión, $E(\vec{r}, \omega_i) - E(0, \omega_i)$ es el potencial de interacción de una molécula, en el punto \vec{r} de su celda, debido a la presencia de las restantes moléculas del sistema, y ω_i (fracción de huecos) representa la proporción de celdas vacías o "huecos" en torno a la molécula considerada de la especie i . Sin embargo, el volumen libre en su forma exacta no es calculable analíticamente puesto que se desconoce la expresión del potencial de celda. Esta dificultad se salva introduciendo la conocida aproximación de esfericalización que consiste en sustituir $E(\vec{r}, \omega_i) - E(0, \omega_i)$ por una función aproximada con simetría esférica, $E(r, \omega) - E(0, \omega_i)$, que depende de la distancia $r = |\vec{r}|$ al centro de la celda pero no de la orientación en el espacio del vector de posición \vec{r} . Este potencial aproximado puede calcularse y por tanto también el volumen libre. Ahora bien, esta aproximación presenta una seria dificultad: los estudios realizados por diversos autores, especialmente los de Weissmann¹³, han demostrado que altera notablemente la dependencia funcional de volumen libre con la fracción de huecos. Naturalmente la teoría elaborada con esta aproximación resulta insatisfactoria como han demostrado primero Grindlay¹⁴ y más recientemente Díaz Peña y Lombardero¹⁵.

Ante la inconsistencia de la aproximación de esfericalización la atención se ha centrado durante años en encontrar algún tipo de expresión aproximada para el volumen libre que consiguiera, al menos parcialmente, los errores de esfericalización. En este sentido se han propuesto y estudia-

do con éxito muy diverso, distintos tipos de aproximaciones 16-24.

La teoría de celda para mezclas líquidas está mucho menos desarrollada que para líquidos puros, pues los únicos trabajos realizados hasta ahora (Díaz Peña, Lombardero y Sainz²⁵) se basan en la aproximación de Bragg-Williams para el orden-desorden y en la expresión exacta del volumen libre esfericalizado que aunque corrige las limitaciones del MPM y tiene validez cualitativa, resulta insuficiente para el estudio del comportamiento cuantitativo de las mezclas.

En este trabajo se han desarrollado nuevas teorías de celda con huecos para mezclas binarias de líquidos que pueden clasificarse en:

a) Teorías en la aproximación de Bragg-Williams para diversas aproximaciones al volumen libre, precisamente para aquellas que han dado buenos resultados en el caso de líquidos puros.

b) Teorías en la aproximación cuasiquímica usando las expresiones del volumen libre esfericalizado exacto y las de las diversas aproximaciones al mismo antes apuntadas.

Se ha probado un nuevo tipo de aproximación al volumen libre, consistente en sustituir el potencial de celda por un potencial rectangular.

Se hace un estudio crítico de las teorías elabora-

das y las ya existentes analizando:

- 1) La influencia de las fracciones de huecos en las propiedades de exceso de las mezclas.
- 2) La influencia de las aproximaciones al volumen libre.
- 3) La influencia del tipo de aproximación al orden-desorden.

En todo este tratamiento se ha usado como potencial de interacción el 12:6 de Lennard-Jones.

CAPITULO I

TEORIA DE CELDA DE SISTEMAS TERNARIOS Y PROBLEMA DEL ORDEN-DESORDEN DE LOS MISMOS

El modelo de celda del estado líquido fué introducido por analogía al modelo de Einstein del estado sólido, pero partiendo de consideraciones intuitivas. Estas permitieron el cálculo de una función de partición aproximada, pero la teoría carecía del rigor matemático preciso. Fué Kirkwood^{6,7} quien demostró que este teoría se podría obtener de la función de partición exacta mediante aproximaciones matemáticas bien definidas.

El método de Kirkwood está basado en un principio variacional que consiste esencialmente en expresar la energía Helmholtz en términos de la densidad de probabilidad del sistema en las distintas configuraciones moleculares. En esta teoría las distintas hipótesis que definen el modelo de celda aparecen en forma de aproximaciones o postulados matemáticos, con lo que, dado el rigor que esto con

lleva, se abre un amplio campo de posibilidades en el estudio del estado líquido como han demostrado Levelt y Cohen⁵.

En este capítulo se pretende dar una exposición rápida de las teorías desarrolladas y que sirven de base a nuestro propósito, que no es otro que la obtención de la función de partición de una mezcla binaria con huecos. Así, a parte de las definiciones fundamentales de magnitudes del sistema por Termodinámica Estadística, se da un resumen de la teoría general de Kirkwood; a continuación se exponen las ideas de Díaz Peña y Sainz²⁵ que particularizan las expresiones de Kirkwood para un sistema ternario y resuelven el problema del orden desorden del mismo. El sistema ternario tiene su interés porque al eliminar uno de los componentes, de la forma que se indicará en el capítulo siguiente, el sistema queda reducido a una mezcla binaria con huecos.

1.1.- Magnitudes configuracionales

El estudio termodinámico-estadístico de cualquier sistema va dirigido a la evaluación de su función de partición Z , que, mediante la expresión conocida⁴

$$A = - KT \ln Z \quad (1.1)$$

donde A es la función Helmholtz del sistema, hace factible el cálculo de cualquier propiedad termodinámica del mismo. Para un sistema de diferentes tipos de moléculas que pueden

describirse como puntos materiales, la función de partición, clásica está dada por

$$Z = \prod_{i=1}^r Q \cdot \lambda_i^{-3N_i} \quad (1.2)$$

con

$$\lambda_i = h / \sqrt{2\pi m_i K T} \quad (1.3)$$

siendo N_i el número de moléculas de la especie i , m_i la masa de una partícula de dicha especie, h la constante de Planck y K la de Boltzmann. Q es la función de partición con figuracional dada por

$$Q = \frac{1}{\prod_{i=1}^r N_i!} \int_V \dots \int_V e^{-U/KT} \prod_i dr_i \quad (1.4)$$

donde $U=U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ es la energía potencial del sistema y r_i ($i=1, \dots, N$) el vector de posición de la molécula i ; la integral está extendida a todo el volumen V del sistema.

El factor de contribución cinética λ_i a la función Z depende solamente de la temperatura y no participa en las propiedades termodinámicas de exceso de una mezcla⁸, al cálculo de las cuales está dirigido este trabajo. Estas dependen de la función de partición configuracional; por lo tanto es más útil en la práctica usar las magnitudes llamadas configuracionales que se definen a partir de la expresión

$$A_c = - K T \ln Q \quad (1.5)$$

donde A_c es la función Helmholtz configuracional.

Dado que a partir de A_c pueden calcularse las propiedades del sistema, el problema principal a resolver es el cálculo de Q . Desgraciadamente esta magnitud no puede calcularse exactamente, al desconocerse la energía potencial del sistema en función de las posiciones de las N moléculas, por lo cual se impone la introducción de un modelo; en concreto, para líquidos el llamado modelo de celda que ha sido precisado y generalizado por Kirkwood.

1.2.- Resumen de la teoría de Kirkwood

Esta teoría³⁻⁷ parte de la idea de distribución de las N partículas de un sistema en las diferentes celdas en que queda dividido el volumen V del mismo. Limitándose al caso de ocupación simple de las celdas (el número de celdas igual al de moléculas), es posible distribuir de muy diversas maneras las N partículas de las N celdas, dado que hay moléculas de diferentes clases. Cada distribución D contribuirá a la integral de configuración Q en una cantidad Q_D o integral de configuración para esa distribución, cumpliéndose

$$Q = \sum_D Q_D \quad (1.6)$$

donde la suma se extiende a todas las distribuciones distintas. El problema se reduce a calcular Q_D , para lo cual

Kirkwood hace uso de las funciones de densidad de probabilidad P_D definidas como

$$P_D = Q_D^{-1} \cdot e^{-U_D/KT} \quad (1.7)$$

siendo U_D la energía potencial de una distribución cualquiera. Tomando logaritmos neperianos en esta expresión, multiplicando el resultado por P_D , e integrando se obtiene

$$A_C^{(D)} = KT \int_{\Delta_1} \dots \int_{\Delta_N} P_D \ln P_D dr_1 \dots dr_N + \int_{\Delta_1} \dots \int_{\Delta_N} P_D U_D dr_1 \dots dr_N \quad (1.8)$$

donde las integrales están extendidas al volumen de cada celda Δ_i y $A_C^{(D)}$, definida por la relación

$$A_C^{(D)} = -KT \ln Q_D \quad (1.9)$$

es la función Helmholtz configuracional en la distribución D.

Tanto la densidad de probabilidad P_D como la energía potencial U_D no son calculables exactamente debido a estar implicado el problema de N cuerpos. Pueden no obstante evaluarse de una forma aproximada introduciendo los siguientes postulados:

1) Aditividad de la energía potencial

Para una distribución se cumple:

$$U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; D) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} u(|r_{\alpha\beta}|), (\alpha \neq \beta) \quad (1.10)$$

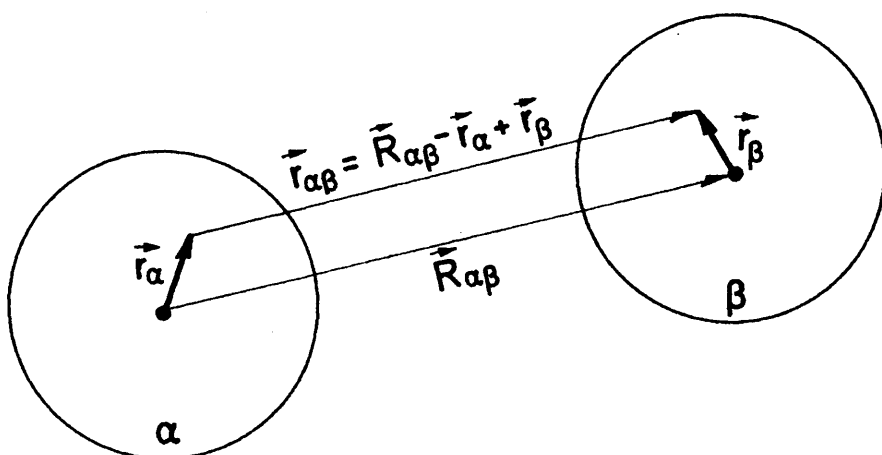


Fig. 1.1

donde $U(|r_{\alpha\beta}|)$ es la energía potencial del par de moléculas de las celdas α y β a la distancia $|r_{\alpha\beta}| = |R_{\alpha\beta} - r_{\alpha} + r_{\beta}|$ (ver Figura 1.1).

2) Factorización de la densidad de probabilidad

La densidad de probabilidad por distribución viene dada por

$$P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; D) = \prod_{\alpha=1}^N p(\vec{r}_{\alpha}; D) \quad (1.11)$$

siendo $p(\vec{r}_{\alpha}; D)$ la función de densidad de probabilidad de la molécula en la celda α .

Sustituyendo estas expresiones en (1.8) pueden obtenerse ecuaciones para calcular las densidades de proba-

bilidad exigiendo a estas la condición de que hagan mínima la energía libre $A_C^{(D)}$. Esto se consigue minimizándola con respecto a las funciones $p(\vec{r}_\alpha; D)$, obteniéndose el sistema de ecuaciones integrales de Kirkwood

$$p(\vec{r}_\alpha; D) = e^{-\bar{E}_\alpha(\vec{r}_\alpha; D)/KT} / \int_{\Delta_\alpha} e^{-\bar{E}_\alpha(\vec{r}_\alpha; D)/KT} d\vec{r}_\alpha, (\alpha=1, \dots, N) \quad (1.12)$$

donde

$$\bar{E}_\alpha(\vec{r}_\alpha; D) = \sum_{\beta=1}^N \int_{\Delta_\beta} p(\vec{r}_\beta; D) U(|\vec{r}_{\alpha\beta}|) d\vec{r}_\beta, (\beta \neq \alpha) \quad (1.13)$$

Conocidas, en principio, las funciones de densidad de probabilidad $p(\vec{r}_\alpha; D)$, puede ahora obtenerse la función de partición configuracional Q . Para ello previamente se define

$$\bar{E}_\alpha(0; D) = \int_{\Delta_\alpha} p(\vec{r}_\alpha; D) \cdot \bar{E}_\alpha(\vec{r}_\alpha; D) d\vec{r}_\alpha \quad (1.14)$$

Las magnitudes definidas en (1.13) y (1.14) tienen un significado físico muy preciso: $\bar{E}_\alpha(\vec{r}_\alpha; D)$ es la energía potencial de la molécula en la posición \vec{r}_α de la celda α debida a las interacciones de las demás moléculas del sistema y $\bar{E}_\alpha(0; D)$ es la energía potencial media de la molécula en la celda α , pero que es independiente tanto de la posición \vec{r}_α de la molécula en su celda como de las posiciones de las restantes moléculas del sistema.

Sustituyendo (1.12), (1.13) y (1.14) en la expresión (1.18) de $A_C^{(D)}$ y recordando (1.10) y (1.11) resulta para ella la fórmula

$$A_c^{(D)} = -KT \ln \left[e^{-\frac{1}{2KT} \sum_{\alpha} \bar{E}_{\alpha}(0;D)} \cdot \prod_{\alpha} j_{\alpha}(D) \right] \quad (1.15)$$

donde

$$j_{\alpha}(D) = \int_{\Delta_{\alpha}} e^{-\left(\bar{E}_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha},D) - \bar{E}_{\alpha}(0;D)\right)/KT} \cdot dr_{\alpha} \quad (1.16)$$

obteniéndose para Q_D la expresión

$$Q_D = \exp\left\{-\frac{1}{2KT} \sum_{\alpha} \bar{E}_{\alpha}(0;D)\right\} \cdot \prod_{\alpha} j_{\alpha}(D) \quad (1.17)$$

A $j_{\alpha}(D)$ se le denomina volumen libre de una partícula en la celda α para la distribución D , y $\bar{E}_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha};D) - \bar{E}_{\alpha}(0;D)$ es la energía potencial de una partícula en la celda α o más brevemente el potencial de celda.

Como se ha visto en (1.6) la función de partición configuracional total es el resultado de las contribuciones de todas las distribuciones distintas de las N moléculas en las N celdas. Puede ocurrir, sin embargo, que distribuciones diferentes contribuyan en la misma cantidad a Q . Por lo tanto representando por $g(D)$ el número de distribuciones equivalentes, se tiene

$$Q = \sum_D g(D) \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2KT} \sum_{\alpha} \bar{E}_{\alpha}(0;D)\right\} \cdot \prod_{\alpha} j_{\alpha}(D), (\alpha=1, \dots, N) \quad (1.18)$$

donde la suma está extendida a las clases de distribuciones no equivalente. El factor $g(D)$ se denomina factor combinatorial y en su cálculo está implicado el problema del orden-desorden como se verá más adelante.

Volviendo al sistema de ecuaciones de Kirkwood (1.12) resulta que en la práctica, en vez de resolver el mismo de una forma rigurosa matemáticamente, se recurre a tomar expresiones aproximadas para las $p(\vec{r}_\alpha; D)$, lo que, en definitiva, equivale a imponer condiciones al movimiento de las partículas en sus celdas. De los tres grupos de aproximaciones que distingue Cohen²⁶ y que conducen a otras tantas versiones del modelo de celda, la más sencilla y que aquí se sigue es la de suponer que todas las partículas incluída la de la celda α , están localizadas en los centros de sus celdas, de modo que

$$\begin{aligned} p(\vec{r}_\beta; D) &= \delta(\vec{r}_\beta) \quad (\text{para todo } \beta \neq \alpha) \\ p(\vec{r}_\alpha; D) &= \delta(\vec{r}_\alpha) \end{aligned} \quad (1.19)$$

donde $\delta(\vec{r})$ es la conocida función de Dirac. Estas expresiones hacen factible el cálculo de $\bar{E}_\alpha(0; D)$, del potencial de celda $\bar{E}_\alpha(\vec{r}_\alpha; D) - \bar{E}_\alpha(0; D)$ y de los volúmenes libres j_α , y por tanto permiten evaluar la función de partición configuracional Q del sistema multicomponente.

1.3.- Función de partición de un sistema ternario

El carácter general de la expresión (1.18) de la función de partición Q de un sistema multicomponente, hace que de la presente teoría formal resulten como simples casos particulares las teorías de celda sin huecos y de celda

con huecos, tanto de líquidos puros como de mezclas.

Para resolver el problema de las mezclas binarias el algoritmo que se sigue es, como se justificará en el capítulo siguiente, calcular primeramente la función de partición de una mezcla ternaria. Este procedimiento ha sido ya aplicado por Díaz Peña, Lombardero y Sainz²⁷ y se resume a continuación. Sea una mezcla ternaria de componentes A, B y C, en un volumen V y a una temperatura T, con N moléculas, de las cuales N_A son de la clase A, N_B de la clase B y N_C de la C, y sea $L=N_A+N_B+N_C$ el número de celdas de la red. La función de partición del sistema ternario, como caso particular de la función de partición de un sistema multicomponente, viene dada por

$$Q = \sum_{\{y_1, y_2, y_3\}} g(\{y_1, y_2, y_3\}) \cdot \exp\{-U_0/KT\} \cdot j_A^{N_A} j_B^{N_B} j_C^{N_C} \quad (1.20)$$

donde $\{y_1, y_2, y_3\}$ define una clase de distribución (conjunto de distribuciones equivalentes) siendo

$$y_1 = \frac{N_{AB}}{zN} \quad y_2 = \frac{N_{AC}}{zN} \quad y_3 = \frac{N_{BC}}{zN} \quad (1.21)$$

con N_{ij} como número de pares contiguos formados por las moléculas de la especie i con las de la j, siendo z el número de coordinación de la red. La energía de red U_0 , viene dada por

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \bar{E}_{\alpha}(0, \{y_1, y_2, y_3\}) \quad (1.22)$$

Los volúmenes libres j_A, j_B, j_C son los correspondientes a las moléculas de las clases A, B y C respectivamente, teniendo por expresión general

$$j_i = \int_{\Delta} \exp\{-(\bar{E}_i(\vec{r}, \{y_1, y_2, y_3\}) - \bar{E}_i(0, \{y_1, y_2, y_3\}))/KT\} dr \quad (1.23)$$

El sumatorio en (1.20) está extendido sobre todas las clases de distribuciones no equivalentes (dos distribuciones son equivalentes si contribuyen a Q en la misma cantidad y no equivalentes en los demás casos).

1.4.- El problema del orden desorden en la teoría de celda de un sistema ternario

Una de las mayores dificultades que ofrece la presente teoría es calcular el factor combinatorial $g(\{y_1, y_2, y_3\})$ de (1.20). En realidad no se puede calcular matemáticamente de una forma exacta⁸ y es necesario acudir a métodos aproximados; las aproximaciones más comunmente usadas son:

- a) Aproximación de Bragg-Williams²⁸
- b) Aproximación cuasiquímica^{27,29,30}

Cualquiera que sea el método usado para calcular $g(\{y_1, y_2, y_3\})$ es necesario introducir una aproximación previa que facilite ese cálculo; la aproximación, conocida como aproximación de las vecinas más próximas consiste en suponer que cada molécula interacciona solamente con sus ve-

cinas contiguas (primera capa molecular), ignorando las interacciones con el resto de las moléculas del sistema, con lo que se facilita el recuento de los pares de moléculas presentes en una distribución dada. Esta aproximación puede en parte corregirse a efectos del cálculo de energías como se verá más adelante.

Para calcular el factor combinatorial en cualquiera de las aproximaciones antedichas, es conveniente expresar previamente el número de pares de moléculas AA, AB, AC, BA, BB, BC, CA, CB y CC, presentes en una distribución cualquiera, en términos de los parámetros y_1 , y_2 e y_3 definidos en (1.21). Dichas expresiones han sido halladas por Díaz Peña y Sainz²⁵ y pueden enumerarse del siguiente modo:

$$\begin{aligned}
 N_{AA} &= \frac{1}{2} zN(x_A - y_1 - y_2) \\
 N_{AB} &= N_{BA} = \frac{1}{2} zNy_1 \\
 N_{AC} &= N_{CA} = \frac{1}{2} zNy_2 \\
 N_{BB} &= \frac{1}{2} zN(x_B - y_1 - y_3) \\
 N_{BC} &= N_{CB} = \frac{1}{2} zNy_3 \\
 N_{CC} &= \frac{1}{2} zN(x_C - y_2 - y_3) \\
 N^\circ \text{ total de pares} &= \frac{1}{2} zN
 \end{aligned}
 \tag{1.24}$$

donde z es el número de coordinación de la red y x_A , x_B y x_C son las fracciones molares respectivas de los componentes A, B y C.

Volviendo a las aproximaciones, se trata ahora

de recordar brevemente su sentido. La aproximación de Bragg-Williams consiste en suponer que las distribuciones son distribuciones al azar en el sentido de que la probabilidad de que una celda está ocupada por una molécula de cualquier clase, es la misma para todas las celdas. Físicamente ello equivale a decir que no existe correlación entre los modos de ocupación de celdas vecinas. El que una celda esté ocupada por una molécula de una determinada clase, no depende en modo alguno del tipo de moléculas que ocupen las celdas vecinas.

El problema del orden-desorden en la aproximación de Bragg-Williams para mezclas ternarias ha sido resuelto por Díaz Peña, Lombardero y Sainz²⁵.

Esta aproximación, sin embargo, presenta algunas limitaciones; en efecto, al ser las moléculas de diferentes clases, la interacción de una celda con sus vecinas depende de la clase de molécula que albergue, por lo que existirá correlación entre los modos de ocupación de celdas vecinas. Dicha correlación tenderá a favorecer distribuciones que minimicen la energía de red del sistema⁸, las cuales no coincidirán, en general, con las distribuciones al azar.

La aproximación cuasi-química resuelve en parte este defecto como se verá a continuación. Fue desarrollada por Guggenheim²⁹ y es de tipo semiempírico ya que no es po

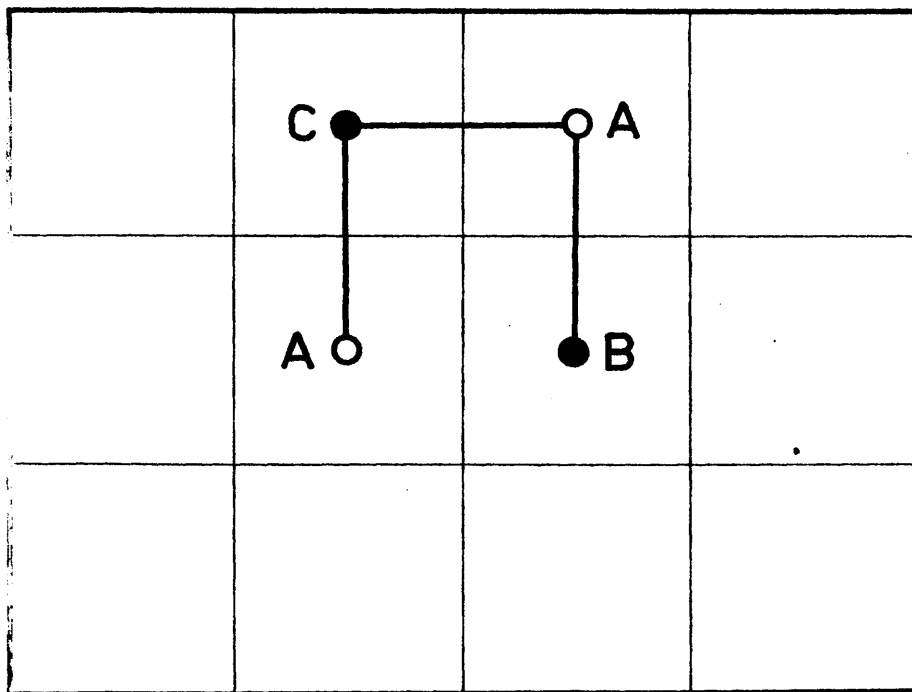


Fig. 1.2
Correlación de pares

sible establecer a priori su sentido físico. Debido a la existencia de correlación entre los modos de ocupación de celdas vecinas, se sigue que no todos los pares son independientes. Así, en la representación esquemática de la Figura 1.2, se observa que la existencia de tres pares AC, CA y AB determinan la existencia de un cuarto par AB.

Esta aproximación incluye dos aproximaciones sucesivas. Por la primera se trata de limitar el número de pares al número que da el cálculo combinatorial; en efecto, si los pares fueran completamente independientes, en el sentido de que la presencia de unos no determinasen la existencia de otros, el factor combinatorial en este caso, designado como $w(\{y_1, y_2, y_3\})$, vendría dado por

$$\begin{aligned}
 w(\{y_1, y_2, y_3\}) &= \left(\frac{Z}{2}N\right)! / \left(\frac{Z}{2}N(x_A - y_1 - y_2)\right)! \left(\frac{Z}{2}N(x_B - y_1 - y_3)\right)! \\
 &\cdot 1 / \left(\frac{Z}{2}N(x_C - y_2, y_3)\right)! \left(\left(\frac{Z}{2}Ny_1\right)!\right)^2 \left(\left(\frac{Z}{2}Ny_2\right)!\right)^2 \\
 &\cdot 1 / \left(\left(\frac{Z}{2}Ny_3\right)!\right)^2
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

pero como los pares no son independientes es preciso multiplicar el sumatorio del factor combinatorial de pares in dependientes $[w(\{y_1, y_2, y_3\})]$ por un factor de corrección h independiente de y_1, y_2 e y_3 de tal forma que de correctamente el sumatorio del factor combinatorial de pares depen dientes $[g(\{y_1, y_2, y_3\})]$ o, lo que es lo mismo, el número de distribuciones del sistema, es decir

$$\begin{aligned}
 h \cdot \sum_{y_1, y_2, y_3} w(\{y_1, y_2, y_3\}) &= \sum_{y_1, y_2, y_3} g(\{y_1, y_2, y_3\}) = \\
 &= \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!}
 \end{aligned} \tag{1.26}$$

Esta última ecuación puede simplificarse, usando la aproximación, corriente en este tipo de problemas, de sustituir la suma por el sumando de valor extremal con lo cual

$$h \cdot w(\{\hat{y}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3\}) = \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!} \tag{1.27}$$

donde \hat{y}_1, \hat{y}_2 e \hat{y}_3 son valores de y_1, y_2, y_3 determinados por las condiciones

$$\left(\frac{\partial \ln w(\{y_1, y_2, y_3\})}{\partial y_i} \right)_{y_i = \hat{y}_i} = 0, \quad (i=1, 2, 3) \tag{1.28}$$

Teniendo en cuenta la definición de $w(\{y_1, y_2, y_3\})$, de estas condiciones se obtienen las ecuaciones

$$\begin{aligned} \ln \frac{(x_A - \hat{y}_1 - \hat{y}_2)(x_B - \hat{y}_1 - \hat{y}_3)}{\hat{y}_1^2} &= 0 \\ \ln \frac{(x_A - \hat{y}_1 - \hat{y}_2)(x_C - \hat{y}_2 - \hat{y}_3)}{\hat{y}_2^2} &= 0 \\ \ln \frac{(x_B - \hat{y}_1 - \hat{y}_3)(x_C - \hat{y}_2 - \hat{y}_3)}{\hat{y}_3^2} &= 0 \end{aligned} \quad (1.29)$$

cuyas soluciones son

$$\begin{aligned} \hat{y}_1 &= x_A x_B \\ \hat{y}_2 &= x_A x_C \\ \hat{y}_3 &= x_B x_C \end{aligned} \quad (1.30)$$

valores que hacen extremal la función $w(\{y_1, y_2, y_3\})$. Estos resultados y la expresión (1.27) determinan el factor h por el que debe multiplicarse la (1.25) para obtener el verdadero valor de $g(\{y_1, y_2, y_3\})$ que ahora puede escribirse en la forma

$$g(\{y_1, y_2, y_3\}) = h \cdot w(\{y_1, y_2, y_3\}) \quad (1.31)$$

Despejando h en (1.27) y sustituyendo su valor en (1.31) se obtiene para $g(\{y_1, y_2, y_3\})$:

$$g(\{y_1, y_2, y_3\}) = \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!} \cdot \frac{w(\{y_1, y_2, y_3\})}{w(\{\hat{y}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3\})} =$$

$$= \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!} \cdot \frac{\left(\frac{z}{2} N x_A^2\right)! \left(\frac{z}{2} N x_B^2\right)! \left(\frac{z}{2} N x_C^2\right)!}{\left(\frac{z}{2} N (x_A - y_1 - y_2)\right)! \left(\frac{z}{2} N (x_B - y_1 - y_3)\right)! \left(\frac{z}{2} N (x_C - y_2 - y_3)\right)!} \cdot \frac{\left(\left(\frac{z}{2} N x_A x_B\right)!\right)^2 \left(\left(\frac{z}{2} N x_A x_C\right)!\right)^2 \left(\left(\frac{z}{2} N x_B x_C\right)!\right)^2}{\left(\left(\frac{z}{2} N y_1\right)!\right)^2 \left(\left(\frac{z}{2} N y_2\right)!\right)^2 \left(\left(\frac{z}{2} N y_3\right)!\right)^2} \quad (1.32)$$

expresión que se simplifica considerablemente si se calculan los factoriales en la aproximación de Stirling. De este modo se obtiene como resultado final:

$$g(\{y_1, y_2, y_3\}) = \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!} \left[\left(\frac{x_A^2}{x_A - y_1 - y_2} \right)^{x_A} \cdot \left(\frac{x_B^2}{x_B - y_1 - y_3} \right)^{x_B} \cdot \left(\frac{x_C^2}{x_C - y_2 - y_3} \right)^{x_C} \cdot \left\{ \frac{(x_A - y_1 - y_2)(x_B - y_1 - y_3)}{y_1^2} \right\}^{y_1} \left\{ \frac{(x_A - y_1 - y_2)(x_C - y_2 - y_3)}{y_2^2} \right\}^{y_2} \left\{ \frac{(x_B - y_1 - y_3)(x_C - y_2 - y_3)}{y_3^2} \right\}^{y_3} \right]^{zN/2} \quad (1.33)$$

La aproximación cuasiquímica incluye una segunda aproximación cuyo objeto es eliminar de (1.20) el sumatorio sobre las clases de distribuciones; se trata de una aproximación usual en termodinámica estadística consistente en sustituir la suma en la función de partición por el sumando máximo, lo que equivale a suponer en el presente caso que de todas las distribuciones solamente la mayor contribuye fundamentalmente a Q , pudiendo así despreciar las contribuciones de las restantes.

Sustituyendo (1.33) en (1.20) se tiene

$$Q = \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!} \sum_{\{y_1, y_2, y_3\}} G(\{y_1, y_2, y_3\}) \quad (1.33 \text{ bis})$$

donde

$$G(\{y_1, y_2, y_3\}) = \frac{g(\{y_1, y_2, y_3\})}{\frac{N!}{N_A! N_B! N_C!}} \cdot \exp(-U_0/KT) \cdot j_A^{N_A} j_B^{N_B} j_C^{N_C} \quad (1.34)$$

siendo U_0 ²⁷

$$U_0 = \frac{1}{2} z N \{x_A u_{AA}^0 + x_B u_{BB}^0 + x_C u_{CC}^0 - y_1 \phi_1^0 - y_2 \phi_2^0 - y_3 \phi_3^0\} \quad (1.35)$$

con

$$\begin{aligned} \phi_1^0 &= u_{AA}^0 + u_{BB}^0 - 2u_{AB}^0 \\ \phi_2^0 &= u_{AA}^0 + u_{CC}^0 - 2u_{AC}^0 \\ \phi_3^0 &= u_{BB}^0 + u_{CC}^0 - 2u_{BC}^0 \end{aligned} \quad (1.36)$$

donde u_{ij}^0 es la energía potencial de interacción del par de moléculas de las clases iyj , ($i, j = A, B, C$).

El sumando máximo de (1.34) será el que corresponde a los valores \bar{y}_1 , \bar{y}_2 e \bar{y}_3 de y_1 , y_2 e y_3 determinados por las condiciones

$$\left(\frac{\partial \ln G(\{y_1, y_2, y_3\})}{\partial y_i} \right)_{y_i = \bar{y}_i} = 0, \quad (i=1, 2, 3) \quad (1.37)$$

Tomando logaritmos en (1.34) y derivando respecto a y_1, y_2 e y_3 , e igualando a cero los resultados se llega a que \bar{y}_1, \bar{y}_2

e \bar{y}_3 (fracciones de pares de la distribución más probable) deben satisfacer el sistema de ecuaciones siguiente

$$\begin{aligned}(x_A - \bar{y}_1 - \bar{y}_2)(x_B - \bar{y}_1 - \bar{y}_3)/\bar{y}_1^2 &= \exp(-\zeta_1/KT) \\ (x_A - \bar{y}_1 - \bar{y}_2)(x_C - \bar{y}_2 - \bar{y}_3)/\bar{y}_2^2 &= \exp(-\zeta_2/KT) \\ (x_B - \bar{y}_1 - \bar{y}_3)(x_C - \bar{y}_2 - \bar{y}_3)/\bar{y}_3^2 &= \exp(-\zeta_3/KT)\end{aligned}\quad (1.38)$$

siendo

$$\zeta_i = \phi_i^0 + \xi_i \quad (i=1,2,3) \quad (1.39)$$

con

$$\xi_i = \frac{2KT}{zN} \frac{\partial}{\partial \bar{y}_i} (N_A \ln j_A + N_B \ln j_B + N_C \ln j_C) \quad (1.40)$$

La función ζ_i representan las energías de interacción en la aproximación cuasiquímica. Cada una de las ecuaciones de (1.38) es formalmente análoga a la ley de acción de masas para una reacción química de dos sustancias puras para dar un único producto; este es el motivo por el que esta aproximación se denomina cuasiquímica.

Si en (1.38) se suponen nulas todas las interacciones moleculares entonces $\bar{E}_i(r; \{y_1, y_2, y_3\}) = \bar{E}_i(0; \{y_1, y_2, y_3\}) = 0$ y $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 0$, con lo que esas ecuaciones se reducen

a

$$\begin{aligned}\bar{y}_1 &= x_A x_B \\ \bar{y}_2 &= x_A x_C \\ \bar{y}_3 &= x_B x_C\end{aligned}\quad (1.41)$$

que son precisamente los valores a que conduce la aproximación de Bragg-Williams o de distribuciones al azar. Por tanto esta aproximación no es más que un caso particular de la cuasiqímica; en este sentido la aproximación de Bragg-Williams puede considerarse de orden cero y la cuasiqímica de primer orden.

Haciendo operaciones en (1.38) el sistema se transforma en

$$\begin{aligned} (x_A - \bar{y}_2)(x_B - \bar{y}_3) \left(\frac{1}{\bar{y}_1}\right)^2 - (x_A + x_B - \bar{y}_2 - \bar{y}_3) \left(\frac{1}{\bar{y}_1}\right) + (1 - e^{-\zeta_1/KT}) &= 0 \\ (x_A - \bar{y}_1)(x_C - \bar{y}_3) \left(\frac{1}{\bar{y}_2}\right)^2 - (x_A + x_C - \bar{y}_1 - \bar{y}_3) \left(\frac{1}{\bar{y}_2}\right) + (1 - e^{-\zeta_2/KT}) &= 0 \quad (1.42) \\ (x_B - \bar{y}_1)(x_C - \bar{y}_2) \left(\frac{1}{\bar{y}_3}\right)^2 - (x_B + x_C - \bar{y}_1 - \bar{y}_2) \left(\frac{1}{\bar{y}_3}\right) + (1 - e^{-\zeta_3/KT}) &= 0 \end{aligned}$$

y despejando en cada una de estas ecuaciones $(1/\bar{y}_i)$ se llega finalmente a las expresiones

$$\begin{aligned} \bar{y}_1 &= 2(x_A - \bar{y}_2)(x_B - \bar{y}_3) / \kappa'_1(1 + \eta'_1) \\ \bar{y}_2 &= 2(x_A - \bar{y}_1)(x_C - \bar{y}_3) / \kappa'_2(1 + \eta'_2) \\ \bar{y}_3 &= 2(x_B - \bar{y}_1)(x_C - \bar{y}_2) / \kappa'_3(1 + \eta'_3) \end{aligned} \quad (1.43)$$

con

$$\begin{aligned} \kappa'_1 &= x_A + x_B - \bar{y}_2 - \bar{y}_3 \\ \kappa'_2 &= x_A + x_C - \bar{y}_1 - \bar{y}_3 \\ \kappa'_3 &= x_B + x_C - \bar{y}_1 - \bar{y}_2 \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\begin{aligned}\alpha_1' &= (1 - e^{-\zeta_1/KT}) / \kappa_1'^2 \\ \alpha_2' &= (1 - e^{-\zeta_2/KT}) / \kappa_2'^2 \\ \alpha_3' &= (1 - e^{-\zeta_3/KY}) / \kappa_3'^2\end{aligned}\tag{1.45}$$

$$\begin{aligned}\eta_1'^2 &= 1 - 4(x_A - \bar{y}_2)(x_B - \bar{y}_3)\alpha_1' \\ \eta_2'^2 &= 1 - 4(x_A - \bar{y}_1)(x_C - \bar{y}_3)\alpha_2' \\ \eta_3'^2 &= 1 - 4(x_B - \bar{y}_1)(x_C - \bar{y}_2)\alpha_3'\end{aligned}\tag{1.4}$$

A partir de estas expresiones para un sistema ternario pueden obtenerse las correspondientes a una mezcla binaria con huecos, tal como se indica en el capítulo siguiente.

CAPITULO II

TEORIA DE HUECOS DE MEZCLAS LIQUIDAS BINARIAS

En el modelo de celda sin huecos que se ha usado en el desarrollo de la teoría de Kirkwood, el número z de moléculas que rodean a una dada es fijo y depende únicamente del tipo de red que se elija, generalmente una red cúbica centrada en las caras, para la cual $z=12$. Este hecho está en contradicción con la información de que se dispone sobre la estructura molecular de los líquidos. En efecto, estudios experimentales de la función de distribución radial muestran que este número depende de un modo no despreciable tanto de la densidad como de la temperatura del sistema, decreciendo desde aproximadamente 9 en el punto triple hasta alrededor de 4 en el crítico^{31,32}. Según esto, el valor que la teoría sin huecos predice para el volumen del sistema es demasiado pequeño.

Otro defecto de importancia inherente también a la teoría sin huecos, es, que, al limitar el movimiento de

las moléculas al volumen de sus celdas respectivas, sobrevalora el orden real del sistema. Consecuencia de ello es que la teoría predice una entropía excesivamente baja^{4,33}.

La idea del modelo de celda con huecos, introducido por Eyring¹ es corregir en lo posible estas deficiencias. Para ello se supone que el número de celdas (que se representa por L) sea igual o mayor que el número N de moléculas del sistema ($L \geq N$), de manera que haya en la red $L-N$ celdas vacías o "huecos", número que puede variar tanto con la densidad como con la temperatura. La presencia de celdas vacías tiene un doble efecto. De una parte el número de moléculas que rodean a una dada no es ya necesariamente fijo, pudiendo variar con la temperatura y la densidad, y de la otra al existir celdas vacías que pueden ser ocupadas por moléculas aumenta evidentemente el número de posibilidades de distribuir las moléculas en las celdas, lo que se traduce en un aumento de la entropía al disminuir el orden del sistema con respecto al modelo sin huecos.

De los dos métodos que se citan para introducir formalmente los huecos en la red^{4,7}, el más expedito es el siguiente: Si se desea obtener la función de partición de un sistema de n componentes, se calcula previamente la de un sistema de $n+1$ componentes, y a continuación se supone, en el resultado final, que uno de los componentes no existe, y que las celdas ocupadas por las moléculas del mismo

se comportan como huecos, con lo cual se obtiene la función de partición del sistema deseado.

En este capítulo, se pretende elaborar una nueva teoría de huecos para mezclas binarias, en la aproximación cuasiquímica al orden-desorden, partiendo de la expresión general de la función de partición de un sistema ternario y de la fórmula del factor combinatorial, todo ello, según se detalla en el Capítulo I. A continuación se introducen los huecos por el procedimiento apuntado, a la vez que se definen unos nuevos parámetros microscópicos relativos a la distribución más probable de celdas ocupadas y huecos. Se efectúa luego un nuevo desarrollo general de la teoría, calculando los potenciales de celda y volúmenes libres en la aproximación de esfericalización, y se introducen parámetros medios de interacción hasta llegar a la expresión de la función de partición del sistema, apta ya para obtener las propiedades termodinámicas del mismo: Energía Helmholtz, función de estado y funciones de exceso. Todas estas funciones aparecen dependiendo de cinco parámetros asociados al modelo de celda, que es preciso calcular en términos de magnitudes macroscópicas para poder hallar luego los valores de las funciones termodinámicas del sistema binario, en concreto sus funciones de exceso.

2.1.- El problema del orden-desorden en la teoría de huecos de un sistema binario. Aproximación cuasiqulmica

A partir de las expresiones del problema del orden-desorden para un sistema ternario del capítulo anterior, se introducen los huecos suponiendo que uno de los componentes, p.e. del C, no existe y que las celdas ocupadas por moléculas C se comportan como huecos.

Sea una mezcla formada por N moléculas de las cuales N_A son de la clase A y N_B de la B, ocupando un volumen V a una temperatura T , y en la que L es el número de celdas en que se considera dividido ese volumen, de modo que $L-N$ es el número de huecos presentes en la red. Si definimos x , fracción de celdas ocupadas, como $x = \frac{N}{L}$ se tiene entonces la siguiente correspondencia de notación con la teoría de mezclas ternarias:

<u>Mezcla ternaria</u>	<u>Mezcla binaria con huecos</u>
N	L
N_A	N_A
N_B	N_B
N_C	$L-N$
x_A	xx_A
x_B	xx_B
x_C	$1-x$
N_{AB}	N_{AB}
N_{BA}	N_{BA}
N_{AC}	N_{AH} (n° de pares A-huecos)
N_{BC}	N_{BH} (" " " B-huecos)

Al eliminar uno de los componentes, los parámetros y_1 , y_2 e y_3 que definían las distribuciones deben ser sustituidos por otros que reflejen la nueva situación. Previamente se definen las siguientes magnitudes microscópicas:

$n_{A(B)}$ = nº de moléculas B (vecinas más próximas) en torno a una A

$n_{B(A)}$ = nº de moléculas A (vecinas más próximas) en torno a una B

$n_{A(H)}$ = nº de huecos (vecinos más próximos) en torno a una molécula A.

$n_{B(H)}$ = nº de huecos (vecinos más próximos) en torno a una molécula B.

$\omega_{A(B)} = n_{A(B)} / z$, fracción de moléculas B en torno a una A

$\omega_{B(A)} = n_{B(A)} / z$, fracción de moléculas A en torno a una B

$\omega_A = n_{A(H)} / z$, fracción de huecos en torno a una molécula A

$\omega_B = n_{B(H)} / z$, fracción de huecos en torno a una molécula B

Se tiene entonces

$$\begin{aligned} N_{AB} &= N_A \cdot n_{A(B)} = z N_A \omega_{A(B)} \\ N_{BA} &= N_B \cdot n_{B(A)} = z N_B \omega_{B(A)} \\ N_{AH} &= N_A \cdot n_{A(H)} = z N_A \omega_A \\ N_{BH} &= N_B \cdot n_{B(H)} = z N_B \omega_B \end{aligned} \quad (2.1)$$

Al ser $N_{AB} = N_{BA}$, resulta que $\omega_{A(B)}$ y $\omega_{B(A)}$ no son independientes sino que existe la relación

$$x_A \omega_{A(B)} = x_B \omega_{B(A)} \quad (2.2)$$

que permite definir un nuevo parámetro

$$\omega = \frac{1}{2} (x_A \omega_{A(B)} + x_B \omega_{B(A)}) \quad (2.3)$$

al que se designa como fracción o proporción de pares AB.

De las definiciones de y_1 , y_2 e y_3 dadas en (1.21) y usando (2.1) y (2.3) resulta

$$\begin{aligned} y_1 &= x\omega \\ y_2 &= xx_A \omega_A \\ y_3 &= xx_B \omega_B \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde los nuevos parámetros que definen ahora una distribución son $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$ y $\bar{\omega}_B$. Para la distribución más probable los nuevos parámetros se designarán correlativamente a los anteriores como ω , ω_A y ω_B .

Sustituyendo los valores de (2.4) en (1.43) y teniendo en cuenta la correspondencia de notación entre mezcla ternaria y binaria con huecos, se obtiene

$$\begin{aligned} \bar{\omega} &= (1-\eta_1)/2\kappa_1\alpha_1 \\ x_A \bar{\omega}_A &= (1-\eta_2)/2x\kappa_2\alpha_2 \\ x_B \bar{\omega}_B &= (1-\eta_3)/2x\kappa_3\alpha_3 \end{aligned} \quad (2.5)$$

con

$$\begin{aligned}
\kappa_1 &= 1 - (x_A \bar{w}_A + x_B \bar{w}_B) \\
\kappa_2 &= 1 - x (\bar{w} + x_B (1 + \bar{w}_B)) \\
\kappa_3 &= 1 - x (\bar{w} + x_A (1 + \bar{w}_A))
\end{aligned} \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= (1 - e^{-\zeta_1/KT}) / \kappa_1^2 \\
\alpha_2 &= (1 - e^{-\zeta_2/KT}) / \kappa_2^2 \\
\alpha_3 &= (1 - e^{-\zeta_3/KT}) / \kappa_3^2
\end{aligned} \tag{2.7}$$

$$\begin{aligned}
\eta_1^2 &= 1 - 4x_A x_B (1 - \bar{w}_A)(1 - \bar{w}_B) \alpha_1 \\
\eta_2^2 &= 1 - 4x(x_A - \bar{w}) \{1 - x(1 + x_B \bar{w}_B)\} \alpha_2 \\
\eta_3^2 &= 1 - 4x(x_B - \bar{w}) \{1 - x(1 + x_A \bar{w}_A)\} \alpha_3
\end{aligned} \tag{2.8}$$

Si de la mezcla binaria con huecos se elimina un componente, se tiene el caso de un componente puro con huecos. En efecto, matemáticamente, al eliminar el componente j de la mezcla, se tiene

$$\begin{aligned}
\bar{w} &= 0 \\
\bar{w}_j &= 0 \\
\bar{w}_i &= 2(1-x)/(1+\eta_i)
\end{aligned} \tag{2.9}$$

con

$$\begin{aligned}
\eta_i^2 &= 1 - 4x(1-x) \alpha_i \\
\alpha_i &= 1 - \exp(-\zeta_i/KT)
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Estas expresiones coinciden con las calculadas por Díaz Peña y Lombardero²⁴, directamente para un componente puro.

Sustituyendo también los valores de (2.4) en (1.41) y teniendo en cuenta la correspondencia de notación entre mezcla ternaria y binaria con huecos, se obtiene para la aproximación de Bragg-Williams

$$\begin{aligned}\bar{w} &= x x_A x_B \\ \bar{w}_A &= \bar{w}_B = 1-x\end{aligned}\tag{2.11}$$

que coinciden con las expresiones dadas por Díaz Peña, Lombardero y Sainz²⁷ para los parámetros de distribución de una mezcla binaria en la aproximación citada.

2.2.- Energía potencial de celda y volúmenes libres en la aproximación de esfericalización. Parámetros medios.

Los volúmenes libres, según la definición (1.23) dependen de la magnitud

$$E_i(\vec{r}, \{y_1, y_2, y_3\}) - E_i(0, \{y_1, y_2, y_3\})\tag{2.12}$$

que se designó como energía potencial de celda, y es la energía potencial a la que está sometida una molécula de la clase i , colocada una distancia $|\vec{r}|$ del centro de su celda, debido a la interacción con todas las demás moléculas. Esta

potencial depende no sólo de la distancia $|\vec{r}|$ al centro de la celda, sino también de la orientación en el espacio del vector de posición \vec{r} . La dependencia con la orientación no puede calcularse analíticamente, pues ello exigiría conocer previamente las posiciones de las moléculas en sus celdas y, además, su variación en el tiempo, $\vec{r} = \vec{r}(t)$, lo cual es de todo punto imposible.

Aparte de métodos de cálculo numéricos, suele recurrirse, a la hora de evaluar el potencial de celda, a una aproximación, llamada aproximación de esfericalización^{2,33} que consiste en

a) Sustituir $E(\vec{r};\{y_1, y_2, y_3\})$ por una función de simetría esférica $E(r, \{y_1, y_2, y_3\})$ función únicamente de la distancia $r = |\vec{r}|$ de la molécula al centro de la celda, y

b) En toda integración sobre el volumen de las celdas, sustituir éstas por celdas esféricas para facilitar el cálculo de las integrales. El volúmen de la celda esférica se toma igual al volumen de la celda poliédrica a la que sustituye.

El hábito de las curvas de los potenciales de celda varían con la densidad del siguiente modo³: A densidades bajas (del orden de la densidad del gas) el potencial dentro de la celda es uniforme excepto para una región de po-

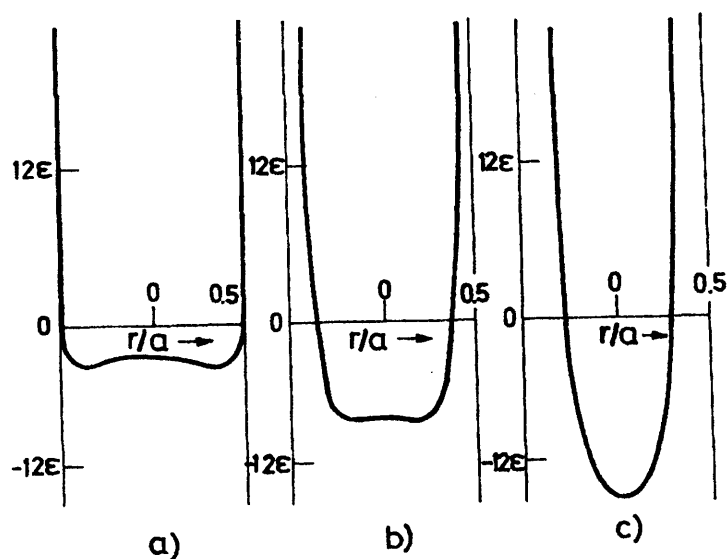


Fig. 2.1

Potencial de celda: a) Gas, b) Líquido, c) Sólido

tencial más bajo cerca de los bordes; para densidades normales del líquido, las regiones de potencial más bajo solapan con la formación de una barrera de energía entre ellas y para densidades altas (del orden de la densidad de un sólido cristalino) desaparece la barrera y los dos mínimos de los bordes se superponen en uno central único. (Ver Figura 2.1).

La primera consecuencia de esta aproximación es que las moléculas que rodean a una celda dada se distribuyen en superficies esféricas concéntricas con centro en el de la celda considerada y radios adecuados a la estructura geométrica de la red elegida.

Sea la capa molecular S_n en torno a una molécula

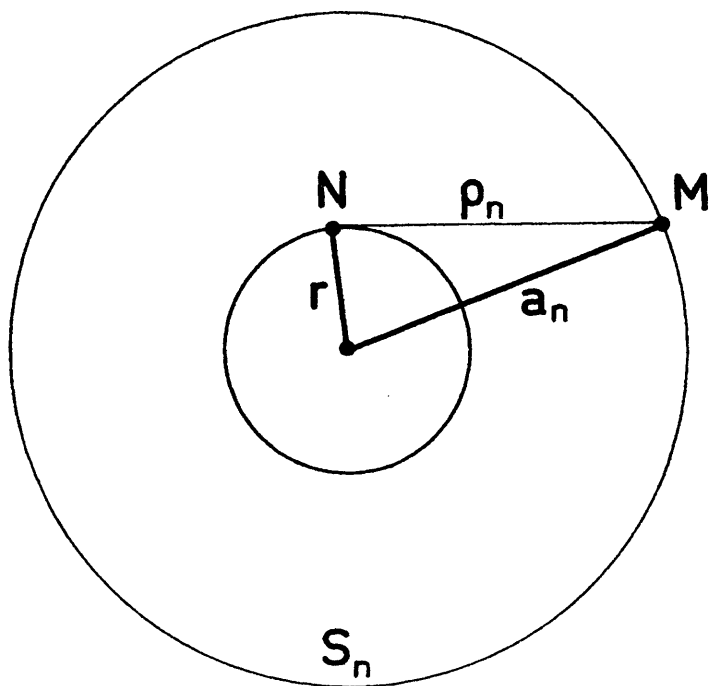


Fig. 2.2

$i(i=A,B)$ situada a la distancia r del centro de su celda (Ver Figura 2.2). Sea z_n el número de celdas en esta capa molecular, y, sean

$n'_i(i)$ = número de moléculas i en torno a una molécula i

$n'_i(j)$ = número de moléculas j en torno a una molécula $i(i \neq j)$

$n'_i(H)$ = número de huecos en torno a una molécula i

cumpléndose que

$$n'_i(i) + n'_i(j) + n'_i(H) = z_n$$

Si además se admite que

$$\bar{w}_{i(j)} = n'_i(j)/z_n$$

$$\bar{\omega}_i = n_{i(H)}^! / z_n$$

entonces

$$n_{i(j)}^! = z_n \bar{\omega}_{i(j)}$$

$$n_{i(i)}^! = z_n - n_{i(j)}^! - n_{i(H)}^! = z_n - z_n \bar{\omega}_{i(j)} - z_n \bar{\omega}_i$$

o bien

$$n_{i(j)}^! = z(\bar{\omega}/x_i)(z_n/z) \quad (2.13)$$

$$n_{i(i)}^! = z(1 - \bar{\omega}_i - \bar{\omega}/x_i)(z_n/z)$$

expresiones estas últimas que dan el número de moléculas i y j en dicha capa S_n en función de $\bar{\omega}_i$ y $\bar{\omega}$.

Sea $\bar{u}_{ij}(r)$ el potencial medio de interacción de la molécula i con la molécula j situada en la capa S_n . Este potencial viene dado por la expresión³⁴

$$\begin{aligned} \bar{u}_{ij}(r) = & 2\epsilon_{ij}(a_n/r) \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{a_n} \right)^{12} \cdot \frac{1}{10} \left\{ \left(1 - \frac{r}{a_n} \right)^{10} - \left(1 + \frac{r}{a_n} \right)^{-10} \right\} - \right. \\ & \left. - \left(\frac{\sigma_{ij}}{a_n} \right)^6 \cdot \frac{1}{4} \left\{ \left(1 - \frac{r}{a_n} \right)^4 - \left(1 + \frac{r}{a_n} \right)^{-4} \right\} \right\} \end{aligned}$$

donde a_n es el radio de la capa S_n , y ϵ_{ij} y σ_{ij} son los parámetros del potencial de interacción 12:6 de Lennard-Jones

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right\}$$

El potencial $\bar{u}_{ij}(r)$ se puede también escribir en la forma³⁴

$$\bar{u}_{ij}(r) = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} \cdot P_n(y) - \left(\frac{\sigma_{ij}}{\sigma} \right)^6 Q_n(y) \right] \quad (2.14)$$

con

$$P_n(y) = 4 \cdot l(t)$$

$$Q_n(y) = 4 \cdot m(t)$$

$$l(t) = (1 + 12t + 25,2t^2 + 12t^3 + t^4)(1-t)^{-10} - 1$$

$$m(t) = (1+t)(1-t)^{-4} - 1$$

$$t = \left(\frac{a}{a_n} \right) \cdot y$$

$$y = \left(\frac{r}{a} \right)^2$$

donde a es el radio de la primera capa molecular.

La contribución a la energía potencial de la molécula i en su celda, debida a la capa molecular S_n será

$$n_{i(i)}^! \bar{u}_{ii}(r) + n_{i(j)}^! \bar{u}_{ij}(r)$$

y la energía potencial de dicha molécula i será la suma de las contribuciones de todas las capas moleculares, es decir

$$E_i(r) = \sum_n \left[n_{i(i)}^! \bar{u}_{ii}(r) + n_{i(j)}^! \bar{u}_{ij}(r) \right]$$

o bien

$$E_i(r) = z \sum_n (z_n/z) \left\{ (1 - \bar{\omega}_i - \bar{\omega}/x_i) \bar{u}_{ii}(r) + (\bar{\omega}/x_i) \bar{u}_{ij}(r) \right\} \quad (2.15)$$

De esta forma al considerar la influencia de muchas capas se elimina parcialmente la limitación de "interacción de las vecinas más próximas" del problema del orden-desorden.

Sustituyendo $\bar{u}_{ii}(r)$ y $\bar{u}_{ij}(r)$ queda

$$E_i(r) = 4z \left\{ (1 - \bar{\omega}_i - \bar{\omega}/x_i) \left\{ \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} a^{-12} P(y) - \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 a^{-6} Q(y) \right\} + (\bar{\omega}/x_i) \left\{ \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} a^{-12} P(y) - \epsilon_{ij} \sigma_{ij} Q(y) \right\} \right\} \quad (2.16)$$

donde

$$P(y) = \frac{1}{4} \sum_n (z_n/z) (a/a_n)^{12} P_n(y)$$

$$Q(y) = \frac{1}{4} \sum_n (z_n/z) (a/a_n)^6 Q_n(y)$$

Definiendo

$$\begin{aligned} \mu_i &= (1 - \bar{\omega}_i - \bar{\omega}/x_i) / (1 - \bar{\omega}_i) \\ v_i &= (\bar{\omega}/x_i) / (1 - \bar{\omega}_i) \end{aligned} \quad (2.17)$$

y cumpliéndose

$$\mu_i + v_i = 1$$

al sustituir en (2.16) resulta

$$E_i(r) = 4z(1-\bar{\omega}_i) \left[(\mu_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} + v_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6) a^{-12} P(y) - (\mu_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 + v_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6) a^{-6} Q(y) \right] \quad (2.18)$$

Siguiendo las ideas del modelo de potencial medio (MPM) se puede definir los siguientes parámetros de interacción medios para una mezcla binaria con huecos

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{(v_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 + v_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6)^2}{\mu_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} + v_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}} \quad (2.19)$$

$$\langle \sigma_i \rangle^3 = \left(\frac{\mu_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} + v_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}}{\mu_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 + v_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6} \right)^{1/2}$$

que coinciden con los del potencial medio de Prigogine⁸ y Bellemans¹² para una mezcla ficticia de dos componentes de fracciones molares μ_i y v_i . Como se recordará el MPM combina las ideas básicas subyacentes a la teoría de las "soluciones conformes" (en concreto el teorema de los estados correspondientes) con las del modelo de celda, y su suposición principal es una especie de "hipótesis de aditividad" que consiste en admitir que las propiedades de la mezcla en un sistema binario, aparte de la entropía de mezcla, son la suma de las correspondientes propiedades de los componentes puros si estos actúan con unos potenciales de interacción medios tal como los definidos en (2.19).

Para los parámetros mixtos se aceptan las conoci-

das reglas de combinación

$$\begin{aligned}\epsilon_{ij} &= (\epsilon_{ii} \epsilon_{ij})^{1/2} \\ \sigma_{ij} &= (\sigma_{ii} + \sigma_{ij})/2\end{aligned}\quad (2.20)$$

Introduciendo los parámetros medios definidos en (2.19) en la ecuación (2.18) resulta

$$E_i(r) = 4z(1-\bar{\omega}_i) \langle \epsilon_i \rangle \left[\left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{a} \right)^{12} P(y) - \left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{a} \right)^6 Q(y) \right] \quad (2.21)$$

Teniendo en cuenta que para $r=0$, es $y=0$, y por tanto $P_n(y) = Q_n(y) = 4$, se tiene

$$E_i(0) = 4z(1-\bar{\omega}_i) \langle \epsilon_i \rangle \left[\left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{a} \right)^{12} P(0) - \left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{a} \right)^6 Q(0) \right] \quad (2.22)$$

Queda por consiguiente para el potencial de celda la siguiente expresión

$$E_i(r) - E_i(0) = 4z(1-\bar{\omega}_i) \langle \epsilon_i \rangle \left[\left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{a} \right)^{12} L(y) - \left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{a} \right)^6 M(y) \right] \quad (2.23)$$

siendo

$$L(y) = P(y) - P(0) = P(y) - A$$

$$M(y) = Q(y) - Q(0) = Q(y) - B$$

Los valores de A y B han sido calculados por Kihara y Koba³⁵ para una red cúbica centrada en las caras ($z=12$) considerando

la influencia de las 60 primeras capas. Extrapolando estos valores, al ir añadiendo capas, cuando $n \rightarrow \infty$ se halla

$$A = 1.0110$$

$$B = 1.2045$$

Definiendo el tamaño de celda q_M y el volumen medio por partícula v como

$$\begin{aligned} q_M &= V/L \\ v &= V/N \end{aligned} \quad (2.24)$$

existiendo entre ellos la relación

$$q_M = x \cdot v \quad (2.25)$$

y cumpliéndose además

$$a^3 = \gamma \cdot q_M \quad (\gamma = \sqrt{2} \text{ para } z=12) \quad (2.26)$$

se pueden ahora definir los tamaños de celda reducidos $\langle q_i^* \rangle$

$$\langle q_i^* \rangle = q_M / \langle \sigma_i \rangle^3 \quad (i=A,B) \quad (2.27)$$

con lo que de (2.26) y (2.27) se obtiene para el potencial de celda

$$E_i(r) - E_i(0) = 4z(1 - \bar{w}_i) \langle \epsilon_i \rangle \left[\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} L(y) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} M(y) \right] \quad (2.28)$$

Esta expresión coincide con la de un líquido puro³⁴ que interacciona con un potencial de Lennard-Jones definido por

$$u_i(r) = 4\langle \epsilon_i \rangle \left[\left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{r} \right)^6 \right] \quad (2.29)$$

Al eliminar uno de los componentes, en cuyo caso $\mu_i=1$ y $v_i=0$ y recordando que ahora los parámetros de interacción son los del componente puro, se obtiene la expresión ya conocida del potencial de celda de un líquido puro³⁵

$$E(r)-E(0)=4z(1-\bar{\omega}_i^i)\epsilon_{ii}\left\{\gamma^{-4}q_{ii}^{i*}L(y)-\gamma^{-2}q_{ii}^{i*-2}M(y)\right\} \quad (2.30)$$

donde q_{ii}^{i*} es el tamaño de celda reducido del componente puro, definiéndose como

$$q_{ii}^{i*} = q^i / \sigma_{ii}^3 \quad (2.31)$$

siendo q^i el volumen de la celda del componente puro, es decir

$$q^i = V/L \quad (2.32)$$

Si se sustituyen en (1.53) las expresiones de los parámetros de distribución en la aproximación de Bragg-Williams dadas en (2.11) resulta

$$\begin{aligned} \mu_i &= x_i \\ v_i &= x_j \end{aligned} \quad (2.33)$$

es decir μ_i y v_i se reducen a las fracciones molares x_i y x_j de cada componente. Sustituyendo (2.33) en (2.19) resulta

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{(x_i \epsilon_{ii}^6 \sigma_{ii}^6 + x_j \epsilon_{ij}^6 \sigma_{ij}^6)^2}{x_i \epsilon_{ii}^{12} \sigma_{ii}^{12} + x_j \epsilon_{ij}^{12} \sigma_{ij}^{12}} \quad (2.34)$$

$$\langle \sigma_i \rangle^3 = \left(\frac{x_i \epsilon_{ii}^{12} \sigma_{ii}^{12} + x_j \epsilon_{ij}^{12} \sigma_{ij}^{12}}{x_i \epsilon_{ii}^6 \sigma_{ii}^6 + x_j \epsilon_{ij}^6 \sigma_{ij}^6} \right)^{12}$$

que son los parámetros del potencial medio de Prigogine⁸, que sustituidos en (2.23) dan la expresión del potencial de celda con huecos en la aproximación de Bragg-Williams²⁷

$$E_i(r) - E_i(0) = 4zx \langle \epsilon_i \rangle \left[\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} L(y) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} M(y) \right] \quad (2.35)$$

Sustituyendo (2.23) en (1.23) resulta para los volúmenes libres la expresión

$$j_i = \int_{\Delta} \exp \left[-(4z / \langle T_i^* \rangle) \{ \gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} L(y) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} M(y) \} \right] dv, (i=A,B) \quad (2.36)$$

donde

$$\langle T_i^* \rangle = KT / (1 - \bar{\omega}_i) \langle \epsilon_i \rangle \quad (2.37)$$

Además recordando que el potencial de celda de un hueco debe ser nulo, ya que $E_i(r) = E_i(0) = 0$, si se supone que los huecos provienen de las celdas ocupadas por el componente C, será

$$j_C = \int_{\Delta} dr = q_M \quad (2.38)$$

Expresando el elemento de volumen dv de (2.36) en coordenadas esféricas

$$dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\psi$$

e integrando sobre θ y ψ se obtiene

$$j_i = 2\pi \gamma \langle \sigma_i \rangle^3 \langle q_i^* \rangle g^{(i)}(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle), \quad (i=i, B) \quad (2.39)$$

donde $g^{(i)}(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle)$, que es una función universal de los parámetros $\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle$ es la conocida integral de celda

$$g^{(i)}(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle) = \int_0^S y^{1/2} \exp \left\{ - (4z / \langle T_i^* \rangle) \{ \gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} L(y) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} M(y) \} \right\} dy \quad (2.40)$$

siendo S el radio de la celda esfericalizada, y su valor para $z=12$ es

$$S = (3/4\pi\sqrt{2})^{2/3} = 0,30544$$

2.3.- Energía de red y Energías de interacción en la aproximación cuasiquímica.

2.3.1.- Cálculo de la Energía de red

La energía de red U_0 es la energía potencial que tendría el sistema si todas las moléculas estuviesen fijadas en los centros de sus celdas. Suponiendo que cada molécula interacciona solamente con sus vecinas más próximas, la energía de red será la suma de las energías de las diferentes pares de moléculas, contando para cada molécula solo aquellos

que forma con sus vecinas más próximas. Para una mezcla ternaria, viene dada por la expresión (1.26).

Introduciendo los huecos mediante el cambio de notación mezcla ternaria-mezcla binaria con huecos, recordando (2.4) y teniendo en cuenta que $u_{AC}^o = u_{BC}^o = u_{CC}^o = 0$, resulta

$$U_0 = \frac{zN}{2} \left\{ x_A \left\{ (1-\bar{w}_A - \bar{w}/x_A) u_{AA}^o + (\bar{w}/x_A) u_{AB}^o \right\} + x_B \left\{ (1-\bar{w}_B - \bar{w}/x_B) u_{BB}^o + (\bar{w}/x_B) u_{AB}^o \right\} \right\}$$

que puede también expresarse

$$U_0 = \frac{zN}{2} \left\{ x_A (1-\bar{w}_A) u_A^o + x_B (1-\bar{w}_B) u_B^o \right\} \quad (2.41)$$

con

$$u_i^o = \mu_i u_{ii}^o + \mu_{ij} u_{ij}^o, \quad (i=A,B)$$

y

$$u_{ij}^o = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{a} \right)^6 \right\}$$

Luego

$$u_i^o = 4\mu_i \epsilon_{ii} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ii}}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ii}}{a} \right)^6 \right\} + 4\mu_{ij} \epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{a} \right)^6 \right\}$$

e introduciendo los parámetros medios definidos en (2.19)

queda

$$u_i^o = 4\langle \epsilon_i \rangle \left\{ \left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\langle \sigma_i \rangle}{a} \right)^6 \right\}$$

o bien

$$u_i^0 = 4\langle \epsilon_i \rangle (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) \quad (2.42)$$

donde se incluyen únicamente las interacciones de una molécula con la primera capa molecular que la rodea. Haciendo la corrección de tomar en cuenta otras capas moleculares, de forma análoga a como se hizo en el cálculo del potencial de celda, se tiene

$$u_i^0 = 4\langle \epsilon_i \rangle (a\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) \quad (2.43)$$

donde A y B son las constantes antes definidas. Esta expresión coincide con la de un líquido puro que actuara con el potencial definido en (2.29).

Al eliminar uno de los componentes, p.e. el B, las expresiones (2.41) y (2.43) quedan reducidas a las correspondientes ya conocidas³⁴ de un líquido puro

$$U_0 = \frac{zN}{2} (1 - \bar{w}_i) u_i^0 \quad (2.44)$$

$$u_i^0 = 4\epsilon_{ii} (a\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2})$$

Si se sustituyen en las expresiones (2.41) y (2.43) los valores de los parámetros de distribución en la aproximación de Bragg-Williams (2.11), y recordando (2.33) y (2.34), se obtienen las expresiones ya conocidas²⁷ de la energía de red en esa aproximación

$$U_0 = \frac{zNz}{2} (x_A u_A^0 + x_B u_B^0) \quad (2.45)$$

$$u_i^0 = 4 < \epsilon_i > (A \gamma^{-4} < q_i^* >^{-4} - B \gamma^{-2} < q_i^* >^{-2})$$

donde $< \sigma_i >$ y $< \sigma_i >^3$ son ahora los parámetros del potencial medio de Prigogine.

2.3.2.- Cálculo de las Energías de interacción en la aproximación cuasiquímica

Las energías de interacción ϵ_i que aparecen en la resolución del problema del orden-desorden en la aproximación cuasiquímica están definidas en (1.39) y (1.40) para un sistema ternario.

Al introducir los huecos, recordando el cambio de notación y las definiciones (2.4), queda para las ϕ_i^0

$$\begin{aligned} \phi_1^0 &= u_{AA}^0 + u_{BB}^0 - 2u_{AB}^0 \\ \phi_2^0 &= u_{AA}^0 \\ \phi_3^0 &= u_{BB}^0 \end{aligned} \quad (2.46)$$

y para las ξ_i

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{2KT}{z} \left(x_A \frac{\partial \ln j_A}{\partial \bar{w}} + x_B \frac{\partial \ln j_B}{\partial \bar{w}} \right) \\ \xi_2 &= \frac{2}{z} \frac{\partial \ln j_A}{\partial \bar{w}_A} \\ \xi_3 &= \frac{2}{z} \frac{\partial \ln j_B}{\partial \bar{w}_B} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Introduciendo las expresiones del potencial de Lennard-Jones así como las definiciones (2.17) y (2.19) se obtiene para las ϕ_i con el nuevo cambio de notación $\phi_1^o = \phi^o$ y $\phi_2^o, \phi_3^o = \phi_i^o$

$$\phi^o = \sum_{i=A,B} x_i \phi^{oi} \quad (2.48)$$

siendo

$$\phi^{oi} = 4\epsilon_{ii} v_i^{-1} / x_i (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-4} q_{ii}^{*-2}) - 4\epsilon_i v_i^{-1} / x_i (A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) \quad (2.49)$$

y

$$\phi_i^o = 4\epsilon_{ii} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) \quad (2.50)$$

donde

$$q_{ii}^* = q_M / \sigma_{ii}^3 \quad (2.51)$$

Tomando logaritmos en (2.39) y derivando a continuación respecto a \bar{w} y \bar{w}_i se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln j_i}{\partial \bar{w}} &= \frac{\partial \ln g^{(i)}}{\partial \bar{w}} \\ \frac{\partial \ln j_i}{\partial \bar{w}_i} &= \frac{\partial \ln g^{(i)}}{\partial \bar{w}_i} \end{aligned} \quad (2.52)$$

donde (Ver Apéndice)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln g^{(i)}}{\partial \bar{w}} &= -\frac{1}{x_i} \frac{4zv_i^{-1}}{\langle T_i^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} g_2^{(i)}) + \frac{1}{x_i} \frac{4zv_i^{-1}}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} g_1^{(i)} - \\ &\quad - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} g_2^{(i)}) \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\frac{\partial \ln g^{(i)}}{\partial \bar{\omega}_i} = \frac{4z}{T_1^*} (\gamma^{-4} q_{1i}^{*-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} q_{1i}^{*-2} g_2^{(i)}) \quad (2.54)$$

Sustituyendo estas expresiones en (2.47) se obtiene

$$\begin{aligned} \epsilon_1 = & - \sum_{i=A,B} 8v_i^{-1} \epsilon_i (\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} g_2^{(i)}) \\ & + \sum_{i=A,B} 8v_i^{-1} \epsilon_{ii} (\gamma^{-4} q_{1i}^{*-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} q_{1i}^{*-2} g_2^{(i)}) \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$\epsilon_i = 8v_{ii} (\gamma^{-4} q_{1i}^{*-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} q_{1i}^{*-2} g_2^{(i)}) , \quad (i=A,B) \quad (2.56)$$

donde $g_1^{(i)}$ y $g_2^{(i)}$ son integrales de celda que se definen³⁶

$$\begin{aligned} g_1^{(i)} &= g_L^{(i)} / g^{(i)} \\ g_2^{(i)} &= g_M^{(i)} / g^{(i)} \end{aligned} \quad (2.57)$$

siendo

$$\begin{aligned} g_L^{(i)} &= \int_0^S y^{1/2} L(y) \exp \left\{ - (4z / \langle T_1^* \rangle) \left[\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} L(y) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} M(y) \right] \right\} dy \\ g_M^{(i)} &= \int_0^S y^{1/2} M(y) \exp \left\{ - (4z / \langle T_1^* \rangle) \left[\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} L(y) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} M(y) \right] \right\} dy \end{aligned} \quad (2.57)$$

Para las energías de interacción de la aproximación cuasiqímica ζ_i , queda, por tanto, finalmente después de dividir por KT

$$\zeta_i / KT = - \sum_{i=A,B} \frac{4v_i^{-1}}{T_1^*} (\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} (A + 2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} (B + 2g_2^{(i)}))$$

$$+ \sum_{i=A,B} \frac{4v_i^{-1}}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} (A+2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} (B+2g_2^{(i)})) \quad (2.58)$$

$$\epsilon_i / KT = \frac{4}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} (A+2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} (B+2g_2^{(i)}))$$

donde

$$\langle T_{ii}^* \rangle = KT / \langle \epsilon_i \rangle, \quad T_{ii}^* = KT / \epsilon_{ii} \quad (2.59)$$

2.4.- Función de partición. Función Helmholtz y Ecuación de estado.

2.4.1.- Función de partición

Volviendo a la función de partición del sistema ternario definido en (1.33 bis), se tiene que, sustituyendo la suma por el sumando correspondiente a la distribución más probable $\{\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3\}$, queda

$$Q = \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!} \cdot G(\{\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3\}) \quad (2.60)$$

que teniendo en cuenta (1.33), (1.34) y el sistema de ecuaciones (1.38) queda finalmente

$$Q = \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!} \cdot j_A^{N_A} j_B^{N_B} j_C^{N_C} \cdot \exp \left[- (2U_0 + zN\bar{y}_1\epsilon_1 + zN\bar{y}_2\epsilon_2 + zN\bar{y}_3\epsilon_3) / 2KT \right] \cdot \left[\left(\frac{x_A^2}{x_A - \bar{y}_1 - \bar{y}_2} \right)^{x_A} \left(\frac{x_B^2}{x_B - \bar{y}_1 - \bar{y}_3} \right)^{x_B} \left(\frac{x_C^2}{x_C - \bar{y}_2 - \bar{y}_3} \right)^{x_C} \right]^{zN/2} \quad (2.61)$$

Al introducir los huecos, haciendo el cambio de notación oportuno, se obtiene

$$Q = \frac{L!}{N_A! N_B! (L-N)!} \cdot j_A^{N_A} j_B^{N_B} \cdot \exp \left[- \frac{zN}{2KT} (2U_0 / zN + \bar{\omega} \zeta_1 + x_A \bar{\omega}_A \zeta_2 + x_B \bar{\omega}_B \zeta_3) \right] \cdot$$

$$\cdot \left[\left(\frac{x x_A}{(1-\bar{\omega}_A) \mu_A} \right)^{x_A} \left(\frac{x x_B}{(1-\bar{\omega}_B) \mu_B} \right)^{x_B} \left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)} \right)^{(1-x)/x} \right]^{zN/2}$$

(2.62)

Aparentemente esta expresión debería venir multiplicada, según (2.38) por q_M^{L-N} . La razón de no incluirle es que no basta con suponer que las moléculas C no interactúan con las demás, para garantizar que una celda se comporta como un hueco; es necesario suprimir además la propia molécula. En caso contrario las L-N moléculas independientes contribuirían a la función de partición del sistema en la cantidad q_M^{L-N} , producto de las funciones de partición de cada una (la función de partición de una molécula moviéndose sin campo de potencial coincide con el volumen, q_M). Por lo tanto, es necesario dividir por este factor la expresión que resulta del simple cambio de notación.

Haciendo uso de las expresiones (2.41) y (2.42) para U_0 y de (2.58) para ζ_1 , ζ_2 y ζ_3 , la parte exponencial de la función de partición (2.62) puede expresarse

$$\frac{zN}{2KT} \left(\frac{2U_0}{zN} + \bar{\omega} \zeta_1 + x_A \bar{\omega}_A \zeta_2 + x_B \bar{\omega}_B \zeta_3 \right) =$$

$$\begin{aligned} \bar{z} = \frac{z}{2} \sum_{i=A,B} \frac{8N_i(1-\bar{\omega}_i)}{\langle T_{1i}^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_{1i}^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_{1i}^* \rangle^{-2} g_2^{(i)}) \quad (2.63) \\ + \frac{z}{2} \sum_{i=A,B} \frac{4N_i}{T_{1i}^*} (\gamma^{-4} q_{1i}^{*-4} (A+2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} q_{1i}^{*-2} (B+2g_2^{(i)})) \end{aligned}$$

Finalmente la función de partición configuracional de la mezcla binaria puede factorizarse de la forma

$$Q = \frac{L!}{N_A! N_B! (L-N)!} \prod_{i=A,B} (\langle \sigma_i \rangle^3 \cdot t_i(\langle T_{1i}^* \rangle, \langle q_{1i}^* \rangle, T_{1i}^*, q_{1i}^*))^{N_i} \quad (2.64)$$

donde

$$\begin{aligned} t_i = 2\pi \gamma \langle q_{1i}^* \rangle g^{(i)} \cdot \exp\left\{ \frac{4z}{\langle T_{1i}^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_{1i}^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_{1i}^* \rangle^{-2} g_2^{(i)}) \right\} \cdot \\ \cdot \exp\left\{ - \frac{2z}{T_{1i}^*} (\gamma^{-4} q_{1i}^{*-4} (A+2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} q_{1i}^{*-2} (B+2g_2^{(i)})) \right\} \cdot \\ \cdot \left[\left(\frac{x_i}{(1-\bar{\omega}_i) \mu_i} \right) \left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_i \bar{\omega}_i + x_j \bar{\omega}_j)} \right)^{(1-x)/x} \right]^{z/2} \quad (2.65) \end{aligned}$$

siendo x_i y x_j las fracciones molares de cada componente.

La expresión (2.64) recuerda formalmente las postuladas por Prigogine⁸ para la función de partición de una mezcla binaria.

Si en la mezcla binaria se elimina uno de los componentes se obtiene la expresión ya conocida de la función de partición de un líquido puro

$$Q = \frac{L!}{N_A!(L-N)!} (\sigma_{ii}^3 \cdot t_i(T_{ii}^*, q_{ii}^*))^N$$

$$t_i = 2\pi\gamma q_{ii}^{*g(ii)} \cdot \exp\left\{-\frac{2z}{T_{ii}^*}(\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} A - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} B)\right\}.$$

$$\cdot \left\{ \left(\frac{x^i}{(1-\bar{w}_i^i)} \right) \left(\frac{(1-x^i)^2}{1-x^i(1+\bar{w}_i^i)} \right) (1-x^i/x^i) \right\}^{z/2} \quad (2.66)$$

donde el superíndice i aplicado a un parámetro indica que solo está presente un solo componente en el sistema.

La función de partición de la mezcla binaria en la aproximación de Bragg-Williams²⁷ puede también deducirse a partir de la correspondiente en la aproximación cuasi-química; en efecto, basta con hacer nulas las interacciones moleculares, es decir, suponer que las τ_i son nulas y que se cumplen las ecuaciones (2.11), con lo cual

$$Q = \frac{L!}{N_A! N_B! (L-N)!} \prod_{i=A,B} \{ \langle \sigma_i \rangle^3, t_i(\langle T_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle) \}^{N_i} \quad (2.67)$$

$$t_i = 2\pi\gamma \langle q_1^* \rangle^{g(i)} \cdot \exp\left\{-\frac{2z}{\langle T_1^* \rangle}(\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} B)\right\}$$

donde los parámetros de interacción son ahora los de Prigogine definidos en (2.34).

2.4.2.- Función Helmholtz

La relación fundamental entre energía Helmholtz configuracional y la función de partición configuracional

definida en (1.5), puede expresarse en forma adimensional

$$\frac{A_C}{NKT} = - \frac{1}{N} \ln Q \quad (2.68)$$

Tomando logaritmos en (2.62) y sustituyendo en la relación anterior resulta

$$\begin{aligned} \frac{A_C}{NKT} = & \frac{1}{x} (x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + x(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)) - \\ & - x_A \ln j_A - x_B \ln j_B + \frac{z}{2KT} ((x_A \phi_A^0 + x_B \phi_B^0) + \bar{\omega}(\zeta_1 - \phi^0) + x_A \bar{\omega}_A(\zeta_1 - \phi_A^0) + \\ & + x_B \bar{\omega}_B(\zeta_3 - \phi_B^0)) - \frac{z}{2} (x_A \ln \frac{x x_A}{1 - \bar{\omega}_A - \bar{\omega}/x_A} + x_B \ln \frac{x x_B}{1 - \bar{\omega}_B - \bar{\omega}/x_B} + \frac{1-x}{x} \\ & \ln \frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)}) \end{aligned} \quad (2.69)$$

que puede expresarse

$$\frac{A_C}{NKT} = \frac{1}{x} (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + \sum_{i=A,B} x_i (\xi_i + \ln x_i - 3 \ln \langle \sigma_i \rangle) \quad (2.70)$$

siendo

$$\begin{aligned} \xi_i = & - \ln \left(\frac{j_i}{\langle \sigma_i \rangle^3} \right) + \frac{z}{2KT} (\phi_i^0 + \bar{\omega}(\zeta_1 - \phi^0) + \bar{\omega}_i(\zeta_i - \phi_i^0)) - \\ & - \frac{z}{2} \left(\ln \frac{x x_i}{1 - \bar{\omega}_i - \bar{\omega}/x_i} + \frac{1-x}{x} \ln \frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_i \bar{\omega}_i + x_j \bar{\omega}_j)} \right) \end{aligned} \quad (2.71)$$

Sustituyendo en esta expresión los valores hallados para ϕ^0 en (2.48) y (2.49), para ϕ_i^0 en (2.50) y para ζ_i en (2.58) se obtiene

$$\begin{aligned} \epsilon_i = & -\ln(2\pi\gamma\langle q_i^* \rangle g^{(i)}) - \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} g_2^{(i)}) \\ & + \frac{2z}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} (A+2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} (B+2g_2^{(i)})) \\ & - \frac{z}{2} \left(\ln \frac{x x_i}{1-\bar{\omega}_i - \bar{\omega}/x_i} + \frac{1-x}{x} \ln \frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_i \bar{\omega}_i + x_j \bar{\omega}_j)} \right) \end{aligned} \quad (2.72)$$

2.4.3.- Ecuación de estado

La ecuación de estado se obtiene de la energía libre A, mediante la conocida relación

$$P = - \left(\frac{\partial A_C}{\partial V} \right)_T \quad (2.73)$$

El volumen del sistema está relacionado con los parámetros x y q_M de la forma

$$V = N \cdot q_M / x; \quad (2.74)$$

por lo tanto, en principio

$$\left(\frac{\partial A_C}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial A_C}{\partial x} \right)_{T, q_M} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial V} \right)_{T, q_M} + \left(\frac{\partial A_C}{\partial q_M} \right)_{T, x} \left(\frac{\partial q_M}{\partial V} \right)_{T, x}$$

Sin embargo, en la práctica para obviar dificultades matemáticas se recurre a dos aproximaciones bien conocidas²⁵:

Una de ellas consiste en suponer que el tamaño de celda q_M permanece constante mientras x varía, y la otra justamente al contrario. Es decir, para la primera aproximación

$$P = - \left(\frac{\partial A_C}{\partial x} \right)_{T, q_M} \left(\frac{\partial x}{\partial V} \right)_{T, q_M} = \frac{x}{V} \left(\frac{\partial A_C}{\partial x} \right)_{T, q_M} \quad (2.75)$$

y para la segunda

$$P = - \left(\frac{\partial A_C}{\partial q_M} \right) \left(\frac{\partial q_M}{\partial V} \right)_{T,x} = - \frac{q_M}{V} \left(\frac{\partial A_C}{\partial q_M} \right)_{T,x} \quad (2.76)$$

Como se verá más adelante al tratar de la ecuación del tamaño de celda, las expresiones (2.75) y (2.76) deben ser iguales, de modo que expresándolo en magnitudes adimensionales

$$\frac{PV}{NKT} = x \left(\frac{\partial (A_C/NKT)}{\partial x} \right)_{T,q_M} = - q_M \left(\frac{\partial (A_C/NKT)}{\partial q_M} \right)_{T,x} \quad (2.77)$$

Derivando la expresión (2.69) respecto a x y a q_M independientemente, se obtiene

$$\left(\frac{\partial (A_C/MKT)}{\partial x} \right)_{T,q_M} = \frac{z-1}{x^2} \ln(1-x) - \frac{z}{2x^2} \ln(1-x(1+x\bar{\omega}_A+x_B\bar{\omega}_B)) \quad (2.78)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial (A_C/NKT)}{\partial q_M} \right)_{T,x} = & -x_A \frac{\partial \ln j_A}{\partial q_M} - x_B \frac{\partial \ln j_B}{\partial q_M} + \frac{z}{2KT} \left(x_A (1-\bar{\omega}_A) \frac{d\phi_A^o}{dq_M} + \right. \\ & \left. + x_B (1-\bar{\omega}_B) \frac{d\phi_B^o}{dq_M} - \bar{\omega} \frac{d\phi^o}{dq_M} \right) \end{aligned} \quad (2.79)$$

En la expresión (2.79), teniendo en cuenta (2.39) y (2.40), las derivadas de los volúmenes libres pueden expresarse

$$\frac{\partial \ln j_i}{\partial q_M} = \frac{1}{q_M} + \frac{\partial \ln g^{(i)}}{\partial q_M}, \quad (i=A,B) \quad (2.80)$$

donde (Ver Apéndice)

$$\frac{\partial \ln g^{(i)}}{\partial q_M} = \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle \langle \sigma_i \rangle^3} \left(4\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-5} g_1^{(i)} - 2\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-3} g_2^{(i)} \right) \quad (2.81)$$

Análogamente, a partir de las expresiones (2.48), (2.49) y (2.50) se obtiene para las derivadas de ϕ^o , ϕ_A^o y ϕ_B^o :

$$\begin{aligned} \frac{d\phi^o}{dq_M} = & \sum_{i=A,B} \frac{4\epsilon_{ii} v_i^{-1}}{\sigma_{ii}^3} (-4A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-5} + 2B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-3}) - \\ & - \sum_{i=A,B} \frac{4\epsilon_{ii} v_i^{-1}}{\langle \sigma_{ii} \rangle^3} (-4A\gamma^{-4} \langle q_{ii}^* \rangle^{-5} + 2B\gamma^{-2} \langle q_{ii}^* \rangle^{-3}) \end{aligned} \quad (2.82)$$

$$\frac{d\phi_i^o}{dq_M} = \frac{4\epsilon_{ii}}{\sigma_{ii}^3} (-4A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-5} + 2B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-3})$$

Sustituyendo (2.80), (2.81) y (2.81) en (2.79) resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial(A_C/NKT)}{\partial q_M} = & \sum_{i=A,B} \left\{ -x_i \left\{ \frac{1}{q_M} + \frac{4z}{\langle T_{ii}^* \rangle \langle \sigma_{ii} \rangle^3} (2\gamma^{-4} \langle q_{ii}^* \rangle^{-5} (A+2g_1^{(i)}) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \gamma^{-2} \langle q_{ii}^* \rangle^{-3} (B+2g_2^{(i)}) \right) \right\} \right\} \end{aligned} \quad (2.83)$$

con lo que la ecuación de estado del sistema binario queda finalmente para la segunda aproximación ($x=cte$)

$$\begin{aligned} \frac{pV}{NKT} = & \sum_{i=A,B} \left\{ x_i \left(1 + \frac{4z}{\langle T_{ii}^* \rangle} \{ 2\gamma^{-4} \langle q_{ii}^* \rangle^{-5} (A+2g_1^{(i)}) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \gamma^{-2} \langle q_{ii}^* \rangle^{-3} (B+2g_2^{(i)}) \} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.84)$$

En cuanto a la primera aproximación ($q_M=cte$), a partir de (2.78) y (2.77) se obtiene

$$\frac{pV}{NKT} = \frac{z-1}{x} \ln(1-x) - \frac{z}{2x} \ln(1-x(1+x_A \bar{w}_A + x_B \bar{w}_B)) \quad (2.85)$$

De las ecuaciones (2.84) y (2.85) se llega facil-

mente a las correspondientes formas de la ecuación de estado de un líquido puro sin más que eliminar uno de los componentes de la mezcla.

Según (2.84) se deduce que la mezcla binaria cumple el principio de los estados correspondientes en la generalización de Prigogine⁸, que consiste en considerar el sistema como una disolución ideal de los componentes hipotéticos que actúan con los parámetros de interacción medios $\langle \epsilon_i \rangle$ y $\langle \sigma_i \rangle$ definidos en (2.19).

2.5.- Determinación de los parámetros asociados a la teoría

La expresión de la función Helmholtz obtenida en el apartado anterior, aparece dependiendo de los parámetros $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$, $\bar{\omega}_B$, x y q_M , mientras que desde el punto de vista termodinámico depende únicamente de la temperatura T , del volumen V y de la composición del sistema. Por tanto los parámetros apuntados dependen de estas variables termodinámicas y es preciso calcularlos en términos de las mismas si se desea obtener valores de la función Helmholtz y demás magnitudes termodinámicas.

En realidad x puede eliminarse dado que, al ser el volumen molar ($v=V/N$) un dato, puede expresarse en función de q_M a través de la relación $q_M=x.v$. Es decir, x no es propiamente un parámetro microscópico sino que puede considerar-

se como una medida de la densidad del sistema.

Para los cuatro parámetros microscópicos $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$, $\bar{\omega}_B$ y q_M se necesitan cuatro ecuaciones de condición que nos permitan calcular sus valores en términos de T , V y composición.

Se dispone en primer lugar del sistema de ecuaciones de la aproximación cuasiquímica (2.5), estando las ζ_i definidas en (2.58).

La cuarta ecuación se obtiene al imponer una condición al sistema físico, consistente en suponer que la red elegida para el mismo debe ser tal que minimice su energía libre, es decir

$$\left(\frac{\partial A_C}{\partial L}\right)_{T,V,N} = 0 \quad (2.86)$$

o bien

$$\left(\frac{\partial A_C}{\partial L}\right)_{T,V,N} = \left(\frac{\partial A_C}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial L}\right) + \left(\frac{\partial A_C}{\partial q_M}\right)\left(\frac{\partial q_M}{\partial L}\right)$$

donde al ser

$$\left(\frac{\partial x}{\partial L}\right) = -\frac{x}{L} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial q_M}{\partial L}\right) = -\frac{q_M}{L}$$

la ecuación (2.86) puede expresarse

$$x \left(\frac{\partial A_C}{\partial x}\right)_{T,V,q_M} + q_M \left(\frac{\partial A_C}{\partial q_M}\right)_{T,V,x} = 0$$

o bien en forma adimensional

$$x \left(\frac{\partial (A_C / NKT)}{\partial x} \right)_{T, V, q_M} + q_M \left(\frac{\partial (A_C / NKT)}{\partial q_M} \right)_{T, V, x} = 0 \quad (2.87)$$

Esta cuarta ecuación constituye la llamada ecuación del tamaño de celda. En la forma (2.87), cada uno de los sumandos viene dado por las expresiones (2.84) cambiada de signo y (2.85) respectivamente, correspondientes ambas a la ecuación de estado del sistema. Por tanto sustituyendo (2.84) y (2.85) en (2.87) se obtiene como expresión de la ecuación del tamaño de celda la siguiente

$$\begin{aligned} & \frac{z-1}{x} \ln(1-x) - \frac{z}{2x} \ln(1-x(1+x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)) - \\ & - \sum_{i=A,B} x_i \left(1 + \frac{4z}{\langle T_1^* \rangle} \{ 2\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} (A + 2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} (B + 2g_2^{(i)}) \} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2.88)$$

En la práctica, además, dado que las magnitudes de mayor interés en la mezcla son la entalpía de exceso H^E y la energía Gibbs de exceso G^E , y en ambas su variación con la presión en zona de bajas presiones (del orden de una atmósfera o inferiores) es despreciable, se toman valores de las mismas extrapolados a $p=0$. Por tanto en la ecuación del tamaño de celda se anulan cada uno de los dos términos, pudiendo por tanto escribirse la cuarta ecuación de la forma

$$\frac{z-1}{x} \ln(1-x) - \frac{z}{2x} \ln(1-x(1+x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)) = 0 \quad (2.89)$$

o bien

$$\sum_{i=A,B} x_i \left(1 + \frac{4z}{\langle T_1^* \rangle} \left\{ 2\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} (A + 2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} (B + 2g_2^{(i)}) \right\} \right) = 0 \quad (2.90)$$

De esta forma queda resuelto el problema de calcular los parámetros $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$, $\bar{\omega}_B$ y q_M en términos de magnitudes macroscópicas, que ahora serán la temperatura T , la presión p ($p=0$) y la composición del sistema. El volumen molecular $v=V/N$ puede calcularse, en principio, a partir de la presión y la composición, mediante la ecuación de estado.

CAPITULO III

APROXIMACIONES A LA TEORIA DE HUECOS DE MEZCLAS BINARIAS

En el capítulo anterior se ha desarrollado la teoría de huecos de mezclas binarias con las expresiones exactas (2.39) y (2.40)) de los volúmenes libres esfericalizados, evaluando el factor combinatorial en la aproximación cuasi-química. También en el tratamiento del problema de mezclas en la aproximación de Bragg-Williams²⁵ se usaron las expresiones de los volúmenes libres esfericalizados. Sin embargo, por motivos que se indicarán enseguida, un buen número de teorías¹⁷⁻²⁴ usan expresiones aproximadas, matemáticamente sencillas, de esas magnitudes. De estas expresiones solamente algunas de ellas conducen a resultados satisfactorios en el caso de líquidos puros y lo mismo es de esperar en mezclas.

En el presente capítulo se trata de desarrollar la teoría de mezclas binarias para las aproximaciones al volumen libre más prometedoras, realizándolo tanto en la aproximación de Bragg-Williams como en la cuasiquímica.

3.1.- El problema del volumen libre: Aproximaciones al mismo

La aproximación de esfericalización al volumen libre, a la que se recurrió por dificultades de cálculo de la forma exacta (ver apartado 1.2), presenta importantes limitaciones como han demostrado Grindlay¹⁴ primero y más recientemente Díaz Peña y Lombardero¹⁵. Por una parte los resultados a que conduce la esfericalización están en contradicción con la experiencia. En efecto, al calcular los valores de los parámetros asociados al modelo de celda, se obtiene un tamaño de celda, q_M , excesivamente grande, y unas fracciones de huecos, \bar{w}_A y \bar{w}_B , excesivamente pequeñas, en contra de los resultados experimentales de rayos X y de difracción de neutrones, que muestran que la primera capa molecular en torno a una molécula se mantiene aproximadamente a la misma distancia de dicha molécula sin que apenas varíe su posición con la densidad y la temperatura, y sin embargo, el número de moléculas en esa capa disminuye muy rápidamente al disminuir la densidad.

Por otra parte, Weissmann¹³ ha demostrado usando el método de Monte Carlo, que la expresión exacta no esfericalizada del volumen libre da valores más altos del mismo que la esfericalizada, y más aún, que esta última altera totalmente la dependencia funcional del volumen libre respecto a la fracción de huecos.

Ante la inconsistencia de la aproximación de esfe-

ricalización la atención se ha centrado durante años en encontrar algún tipo de expresión aproximada para el volumen libre que corrigiera, al menos parcialmente, los errores de la esfericalización. En este sentido se han propuesto y estudiado con éxito muy diverso los tres tipos de aproximaciones siguientes:

I) Aproximaciones lineales a $\ln j_i$. Un número considerable de autores: Cernuschi y Eyring¹⁶, Ono¹⁷, Peek y Hill¹⁸, Rowlinson y Curtiss¹⁹, y De Boer²⁰, han estudiado aproximaciones que generalizadas a mezclas pueden expresarse como

$$\ln j_i = \nu_i \bar{\omega}_i + \beta_i \quad (i=A,B) \quad (3.1)$$

donde ν_i y β_i son funciones, arbitrarias en principio, de los parámetros $\langle T_i^* \rangle$, $\langle q_i^* \rangle$ y x . Según las expresiones particulares que se elijan para esas funciones se obtienen las diferentes aproximaciones apuntadas²⁴.

II) Aproximación lineal a j_i . Propuesto inicialmente por McLellan^{21,36} y estudiada por este mismo autor y por Henderson^{22,23} y recientemente por otros³⁷, consiste en suponer que el volumen libre varía linealmente con la fracción de huecos, es decir, generalizando a mezclas

$$j_i = (q_M - \bar{j}_i) \cdot \bar{\omega}_i + \bar{j}_i \quad (i=A,B) \quad (3.2)$$

donde \bar{j}_i es el valor de j_i para $\omega_i=0$. En realidad McLellan no usa en sus cálculos la expresión (3.2) sino que, basándose en el hecho de que las temperaturas de interés no superan el valor $\langle T \rangle = 10$, considera despreciables los valores j_i a esas temperaturas y usa la expresión⁵⁴

$$j_i = q_M \bar{\omega}_i \quad (3.3)$$

La aproximación (3.2) tiene un cierto sentido físico, explicado por Henderson²³ y que recuerda la teoría de la estructura significativa de Eyring³⁸. En efecto el estado líquido, por presentar propiedades intermedias entre las de los estados sólido y gaseoso, puede considerarse como una mezcla de moléculas sólidas y moléculas gaseosas con fracciones respectivas de moléculas $(1-\bar{\omega}_i)$ y $\bar{\omega}_i$. El volumen libre de una molécula sólida será \bar{j}_i (en la red cristalina del sólido no hay huecos), y el de una molécula gaseosa se reduce al tamaño de celda q_M (la molécula gaseosa se comporta como una partícula libre). Por lo tanto, para el volumen libre resulta

$$\bar{j}_i = (1-\bar{\omega}_i)\bar{j}_i + \bar{\omega}_i \cdot q_M \quad (3.4)$$

que coincide con la expresión (3.2).

III) Aproximación no lineal a $\ln j_i$. Finalmente, Díaz Peña y Lombardero²⁴ han propuesto y estudiado una aproximación que generalizada a mezclas puede expresarse

$$\ln j_i = \mu_i \bar{\omega}_i^n + \beta_i \quad (3.5)$$

donde el parámetro n se ha determinado con la condición de que, en el límite de bajas densidades y altas temperaturas, el segundo coeficiente del virial calculado coincida con el exacto. El valor encontrado ha sido $n=1/2$. Las expresiones de μ_i y β_i se determinan con la condición de que la curva descrita por (3.5) pasa por los puntos correspondientes a $\bar{\omega}_i=0$ y $\bar{\omega}_i=1$ de la curva exacta esfericalizada. Así, recordando que para $\bar{\omega}_i=1$, el valor del volumen libre es $j_i=q_M$, se obtiene

$$\begin{aligned} \mu_i &= -\ln 2\pi\gamma \bar{g}^{(i)} \\ \beta_i &= \ln 2\pi\gamma \langle \sigma_i \rangle^3 \langle q_i^* \rangle \bar{g}^{(i)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde $\bar{g}^{(i)}$ es la integral de celda $g^{(i)}$ para $\bar{\omega}_i=0$.

En la figura 3.1, se comparan gráficamente las diferentes aproximaciones enumeradas con el volumen libre en su forma exacta para un tamaño de celda reducido $\langle q_i^* \rangle=1$. No se ha elegido arbitrariamente este valor de $\langle q_i^* \rangle$, sino que se ha hecho porque en torno a él aparecen los valores de los $\langle q_i^* \rangle$ de muchos líquidos dentro de un amplio margen de temperaturas y densidades²⁴. A la vista de la figura se observa que las aproximaciones tipo II y III presentan el mismo hábito en sus curvas, que es radicalmente distinto del de la forma esfericalizada exacta y de las aproximaciones tipo I.

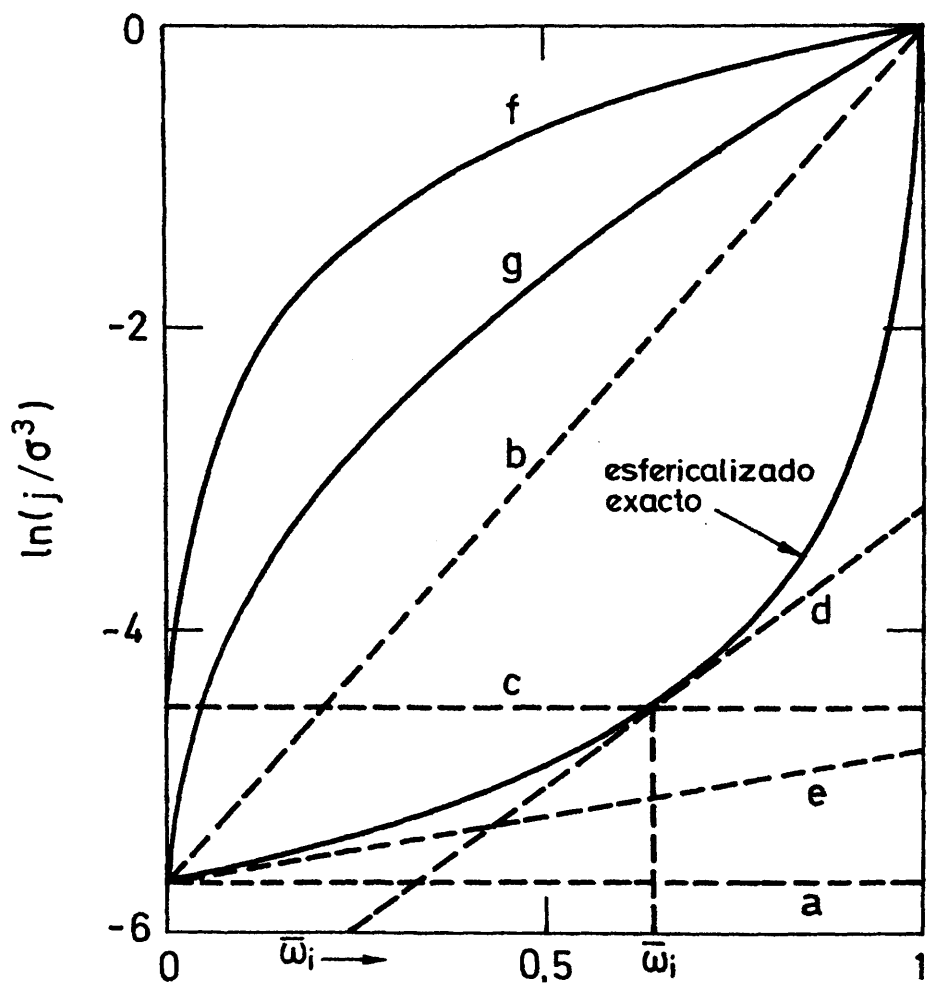


Fig. 3.1

Aproximaciones al volumen libre, lineales a $\ln j_i$:
a,b,c,d,e. Lineal a j :f. No lineal a j :g

Los resultado que se obtienen de las aproxima-
ciones II) y III) son similares, si bien los del tipo III)
son mejores en general^{23,24}. En ambos casos, los cálculos
realizados para sustancias como el Hidrógeno, Argon y Xenon
muestran una concordancia muy satisfactoria con la experien-
cia, de tal como que en algunos casos como la ecuación de
estado, constantes críticas, etc, la diferencia entre valo-
res calculados y experimentales es del orden de magnitud

de los errores de que vienen afectados estos últimos. La situación es diferente para las teorías basadas en aproximaciones del tipo I, en las que los resultados no son, a veces, ni siquiera cualitativamente aceptables.

Con estos resultados a la vista, es fácil deducir que para mezclas binarias se van a usar las aproximaciones tipo II y III. Se debe añadir, no obstante, que estas aproximaciones no eliminan la esfericalización ya que en ambas aparece la integral de celda $\bar{g}^{(i)}$, pero compensan en parte sus limitaciones mejorando los resultados.

Finalmente se ha usado una aproximación al volumen libre más sencilla y drástica que cualquiera de las anteriores. Consiste en sustituir el potencial de celda definido en (2.28) (Ver figura 3.2) por un pozo de potencial de

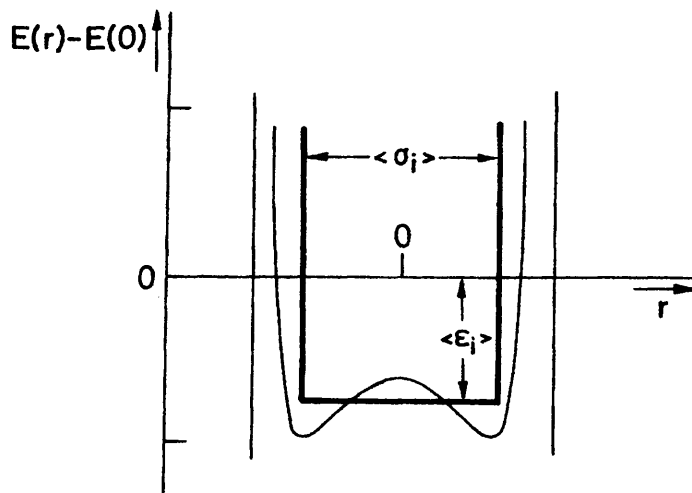


Fig. 3.2

Potencial de celda y pozo rectangular de potencial

profundidad constante e igual a $\langle \epsilon_i \rangle$ y anchura $\langle \sigma_i \rangle$, es decir un potencial de la forma

$$E_i(r) - E_i(0) \begin{cases} = -\langle \epsilon_i \rangle & 0 < r < \langle \sigma_i \rangle / 2 \\ = \infty & \langle \sigma_i \rangle / 2 < r < a \end{cases} \quad (3.7)$$

siendo a el radio de la celda esfericalizada. Al sustituir este potencial en las expresiones de los volúmenes libres (1.23), se obtiene

$$j_i = \int_0^{\langle \sigma_i \rangle / 2} \exp(\langle \epsilon_i \rangle / KT) dv + \int_{\langle \sigma_i \rangle / 2}^a \exp(-\infty / KT) dv \quad (3.8)$$

de donde

$$j_i = \frac{1}{6} \pi \langle \sigma_i \rangle^3 \cdot \exp(\langle \epsilon_i \rangle / KT) \quad (3.9)$$

Este tipo de aproximación al volumen libre no postula ninguna dependencia funcional explícita del volumen libre respecto a la fracción de huecos; se basa simplemente en una aproximación matemática sencilla al potencial de celda, sin distorsionar excesivamente el hábito de su curva.

3.2.- Teorías de huecos en la aproximación de Bragg-Williams

La expresión de la función de partición configuracional de una mezcla binaria en las teorías de huecos y para la aproximación de Bragg-Williams al orden-desorden viene dada²⁵ por la expresión (2.67) donde t_i puede también ex-

presarse en forma general como

$$t_i(\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle) = \frac{j_i}{\langle \sigma_i \rangle^3} \exp \left\{ - \left(\frac{2z}{\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \right) \right\} \quad (3.10)$$

De la misma manera la forma general de la función Helmholtz configuracional A_C/NKT viene dada por ²⁵

$$\frac{A_C}{NKT} = \frac{1}{x} (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + \sum x_i \{ \ln x_i - 3 \ln \langle \sigma_i \rangle + \xi_i(\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle) \} \quad (3.11)$$

con $\xi_i = -\ln t_i$, es decir

$$\xi_i(\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle) = -\ln(j_i / \langle \sigma_i \rangle^3) + \frac{2z}{\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \quad (3.12)$$

donde $\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle$ y $\langle q_1^* \rangle$ vienen definidos en función de los parámetros medios de Prigogine⁸.

En cuanto a la ecuación de estado (2.77), recordando que

$$\left(\frac{\partial (A_C/NKT)}{\partial q_M} \right)_{T,x} = \sum_{i=A,B} x_i \left(- \left(\frac{\partial \ln(j_i / \langle \sigma_i \rangle^3)}{\partial q_M} \right)_{T,x} - \frac{2z}{\langle \sigma_i \rangle^3 \langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle} (4\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-5} A - 2\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-3} B) \right) \quad (3.13)$$

adquiere la forma

$$\frac{pV}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left(q_M \left| \frac{\partial \ln(j_i / \langle \sigma_i \rangle^3)}{\partial q_M} \right|_{T,x} + \frac{4z}{\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle} (2\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} B) \right) \quad (3.14)$$

Finalmente para la ecuación del tamaño de celda (2.87), a partir de (3.13) y de la expresión

$$\left(\frac{\partial(A_C/NKT)}{\partial x} \right)_{T, q_M} = - \frac{1}{x^2} \ln(1-x) + \sum_{i=A, B} x_i \left\{ \left| \frac{\partial \ln(j_i / \langle \sigma_i \rangle^3)}{\partial x} \right|_{T, q_M} + \right. \\ \left. + \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \right\} \quad (3.15)$$

puede expresarse de una forma general como

$$\frac{1}{x} \ln(1-x) + \sum_{i=A, B} x_i \left\{ -q_M \left(\frac{\partial \ln(j_i / \langle \sigma_i \rangle^3)}{\partial q_M} \right)_{T, x} + x \left(\frac{\partial \ln(j_i / \langle \sigma_i \rangle^3)}{\partial x} \right)_{T, q_M} \right. \\ \left. + \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} \{ 3A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} \} \right\} = 0 \quad (3.16)$$

Las aproximaciones del volumen libre que van a usarse son las de Díaz Peña²⁴ (3.5), Henderson²³ (3.2), McLellan²¹ (3.3) y la del pozo rectangular de potencial(3.9). El desarrollo concreto de la teoría , solamente va a realizarse para una de ellas (aproximación de Díaz Peña y Lombardero) y respecto a las demás, se dan solamente los resultados, advirtiendo que la forma de proceder es análoga a la que se detalla.

A partir de (3.5) y (3.6) se llega a la fórmula

$$\ln j_i = (1 - \bar{\omega}_i^{1/2}) \ln 2\pi \gamma \bar{g}^{(i)} + \ln q_M \quad (3.16)$$

con

$$\bar{g}^{(i)} = \int_0^S y^{1/2} \exp \left\{ - \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} \{ \gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} L(y) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} M(y) \} \right\} dy \quad (3.17)$$

Cuadro 3.1. Función t_i de Q en la aproximación de Bragg-Williams

APROX.	ECUACIONES
ESFERIC EXACTO	$t_i = 2\pi\gamma g^{(i)} \langle q_1^* \rangle \exp \left\{ - \left(\frac{2zx}{\langle T_1^* \rangle} (A^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \right) \right\}$
DIAZ PEÑA Y LOMBARDERO	$t_i = \left(2\pi\gamma \bar{g}^{(i)} \right)^{(1-\bar{\omega}_i^{1/2})} \langle q_1^* \rangle \exp \left\{ - \left(\frac{2zx}{\langle T_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \right) \right\}$
HENDERSON	$t_i = (1 + (2\pi\gamma \bar{g}^{(i)} - 1)x) \langle q_1^* \rangle \exp \left\{ - \left(\frac{2zx}{\langle T_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \right) \right\}$
MCLELLAN	$t_i = (1-x) \langle q_1^* \rangle \exp \left\{ - \left(\frac{2zx}{\langle T_1^* \rangle} (a\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \right) \right\}$
POZO RECTANGULAR	$t_i = \frac{\pi}{6} \cdot e^{\langle \epsilon_i \rangle / KT} \exp \left\{ - \left(\frac{2zx}{\langle T_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \right) \right\}$

de donde se obtiene para la función $t_i(\langle T_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle)$ (3.10)

$$t_i = \left(2\pi\gamma \bar{g}^{(i)} \right)^{(1-\bar{\omega}_i^{1/2})} \langle q_1^* \rangle \exp \left\{ - \left(\frac{2z}{\langle T_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \right) \right\} \quad (3.18)$$

y para $\xi_i(\langle T_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle)$ (3.12)

$$\xi_i = -\ln \langle q_1^* \rangle - (1-\bar{\omega}_i^{1/2}) \ln 2\pi\gamma \bar{g}^{(i)} + \frac{2z}{\langle T_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \quad (3.19)$$

Cuadro 3.2. Ecuación de estado en la aproximación de Bragg-Williams

APROX.	ECUACIONES
ESFERIC. EXACTO	$\frac{pV}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left\{ 1 + \frac{4zx}{\langle T_i^* \rangle} \left[2\gamma^{-4} (2g_1^{(i)} + A) \langle q_i^* \rangle^{-4} - \gamma^{-2} (2g_2^{(i)} + B) \right] \right\}$
DIAZ PEÑA Y LOMBARDERO	$\frac{pV}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left\{ 1 + \frac{4zx}{\langle T_i^* \rangle} \left[2\gamma^{-4} \left\{ Ax + 2(1 - \sqrt{1-x}) \bar{g}_1^{(i)} \right\} \langle q_i^* \rangle^{-4} - \gamma^{-2} \left\{ Bx + 2(1 - \sqrt{1-x}) \bar{g}_2^{(i)} \right\} \langle q_i^* \rangle^{-2} \right] \right\}$
HENDERSON	$\frac{pV}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left\{ 1 + \frac{4zx}{\langle T_i^* \rangle} \left[2\gamma^{-4} \left\{ Ax + \frac{4\pi\gamma x^2}{(1 + (2\pi\gamma \bar{g}^{(i)} - 1)x)} \bar{g}_2^{(i)} \right\} \langle q_i^* \rangle^{-4} - \gamma^{-2} \left\{ Bx + \frac{4\pi\gamma x^2}{(1 + (2\pi\gamma \bar{g}^{(i)} - 1)x)} \bar{g}_M^{(i)} \right\} \langle q_i^* \rangle^{-2} \right] \right\}$
MCLELLAN	$\frac{pV}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left\{ 1 + \frac{4zx}{\langle T_i^* \rangle} (2\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} B) \right\}$
POZO RECTANGULAR	$\frac{pV}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left\{ \frac{42x}{\langle T_i^* \rangle} (2\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} B) \right\}$

En cuanto a la ecuación de estado del sistema (3.14) sabiendo que

$$\left(\frac{\partial \ln(j_i / \langle \sigma_i \rangle^3)}{\partial q_M} \right)_{T,x} = \frac{1}{q_M} + (1 - \bar{\omega}_i^{1/2}) \frac{\partial \ln \bar{g}^{(i)}}{\partial q_M} \quad (3.20)$$

con (Ver Apéndice)

Cuadro 3.3. Ecuación del tamaño de celda en la aproximación

Bragg-Williams

APROX.	ECUACIONES
ESFERIC. EXACTO	$\frac{1}{x} \ln(1-x) + \sum x_i \left\{ 1 + \frac{4zx}{\langle T_i^* \rangle} \left\{ \gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} (3g^{(i)} + \frac{3}{2}A) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} (g_2^{(i)} + \frac{3}{2}) \right\} \right\} = 0$
DIAZ PEÑA Y LOMBARDERO	$\frac{1}{x} \ln(1-x) + x_i \frac{x}{2\sqrt{1-x}} \ln 2\pi \gamma \bar{g}^{(i)} + 1 + \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} \left\{ \gamma^{-4} \{ 3Ax + 8(1-\sqrt{1-x}) \bar{g}_1^{(i)} \} \langle q_i^* \rangle^{-4} - \gamma^{-2} \{ Bx + 4(1-\sqrt{1-x}) \bar{g}_2^{(i)} \} \langle q_i^* \rangle^{-2} \right\} = 0$
HENDERSON	$\frac{1}{x} \ln(1-x) + \sum x_i \left\{ \frac{2\pi \gamma \bar{g}^{(i)} x}{(1 + (2\pi \gamma \bar{g}^{(i)} - 1)x)} + 1 + \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} \left\{ \gamma^{-4} \{ 3Ax + \frac{16\pi \gamma x^2}{(1 + (2\pi \gamma \bar{g}^{(i)} - 1)x)} \bar{g}_2^{(i)} \} \langle q_i^* \rangle^{-4} - \gamma^{-2} \{ Bx + \frac{8\pi \gamma x^2}{(1 + (2\pi \gamma \bar{g}^{(i)} - 1)x)} \bar{g}_M^{(i)} \} \langle q_i^* \rangle^{-2} \right\} \right\} = 0$
MCLELLAN	$\frac{1}{x} \ln(1-x) + \sum x_i \left\{ \frac{x}{1-x} + 1 + \frac{2zx}{\langle T_i^* \rangle} (3A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) \right\} = 0$
POZO RECTANCULAR	$\frac{1}{x} \ln(1-x) + \sum x_i \frac{2zx}{\langle T_i^* \rangle} (3A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) = 0$

$$\frac{\partial \ln \bar{g}^{(i)}}{\partial q_M} = \frac{4z}{\langle \sigma_i \rangle \langle T_i^* \rangle} \{ 4\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-5} \bar{g}^{(i)} - 2\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-3} g_2^{(i)} \} \quad (3.21)$$

se obtiene

$$\frac{pV}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left\{ 1 + \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} \left[2\gamma^{-4} \{ Ax + 2(1-(1-x)^{1/2}) \} \bar{g}_1^{(i)} - \right. \right. \\ \left. \left. - \{ Bx + 2(1-(1-x)^{1/2}) \} \bar{g}_2^{(i)} \} \langle q_i^* \rangle^{-2} \right] \right\} \quad (3.22)$$

donde $\bar{g}_1^{(i)}$ y $\bar{g}_2^{(i)}$ son respectivamente las integrales de celda $g_1^{(i)}$ y $g_2^{(i)}$ definidas para $x=1$ ($\omega_i=0$).

Finalmente para la ecuación del tamaño de celda (3.16), recordando que

$$\left(\frac{\partial \ln(j_i / \langle \sigma_i \rangle^3)}{\partial x} \right)_{T, q_M} = - \frac{1}{2(1-x)^{1/2}} \ln 2\pi \gamma \bar{g}^{(i)} \quad (3.23)$$

y también (3.22), resulta

$$\frac{1}{x} \ln(1-x) + \sum_{i=A,B} x_i \left\{ 1 + \frac{x}{2(1-x)^{1/2}} \ln 2\pi \gamma \bar{g}^{(i)} + \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} \left[\gamma^{-4} \{ 3Ax + 8(1- \right. \right. \\ \left. \left. -(1-x)^{1/2}) \} \bar{g}_1^{(i)} \} \langle q_i^* \rangle^{-4} - \gamma^{-2} \{ Bx + 4(1-(1-x)^{1/2}) \} \bar{g}_2^{(i)} \} \langle q_i^* \rangle^{-2} \right] \right\} = 0 \quad (3.24)$$

Las expresiones en las restantes aproximaciones aparecen resumidas juntamente con las ya elaboradas en los cuadros (3.1), (3.2) y (3.3), para la función de partición, ecuación de estado y tamaño de celda respectivamente.

3.3.- Teorías de huecos en la aproximación cuasiquímica.

De la misma forma que en el caso anterior de la apro

ximación de Bragg-Williams, se trata ahora de calcular las expresiones concretas, en la aproximación cuasiquímica y para cada aproximación al volumen libre, de la función de partición configuracional Q , función Helmholtz A_C/NKT , ecuación de estado pV/NKT y ecuación del tamaño de celda, cuyas expresiones generales vienen dadas por las ecuaciones (2.62), (2.69), (2.77) y (2.87) respectivamente.

En la función de partición configuracional de la aproximación cuasiquímica no solamente aparecen los volúmenes libres de forma explícita, como en la de Bragg-Williams, sino que además aparecen las derivadas de los mismos respecto a los parámetros de la distribución más probable $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$ y $\bar{\omega}_B$, necesarias para la evaluación de ζ_1 , ζ_A y ζ_B (2.58).

Otra diferencia que existe respecto a la aproximación de Bragg-Williams es la siguiente: Los parámetros medios que se definen en ésta (2.34) tienen el mismo significado y valor tanto en el caso del volumen libre exacto esfericalizado como en las diversas aproximaciones al mismo; sin embargo en la aproximación cuasiquímica, los parámetros medios definidos en (2.19), no conservan el mismo valor en las aproximaciones al volumen libre que en el caso exacto, debido a que en los parámetros medios que aparecen en las integrales $\bar{g}^{(i)}$, $\bar{g}_1^{(i)}$ y $\bar{g}_2^{(i)}$, no pueden aparecer las fracciones de huecos $\bar{\omega}_i$. Es decir, las expresiones de μ_i y v_i definidas en (2.17) quedan en las aproximaciones al volumen libre de la forma

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_i &= 1 - \bar{\omega}/x_i \\ \bar{v}_i &= \bar{\omega}/x_i\end{aligned}\tag{3.25}$$

con lo cual, los parámetros medios $\langle \epsilon_i \rangle$ y $\langle \sigma_i \rangle$ se transforman en

$$\begin{aligned}\langle \bar{\epsilon}_i \rangle &= \frac{(\bar{\mu}_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 + \bar{v}_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6)}{\bar{\mu}_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} + \bar{v}_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}} \\ \langle \bar{\sigma}_i \rangle^3 &= \left(\frac{\bar{\mu}_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} + \bar{v}_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}}{\bar{\mu}_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 + \bar{v}_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6} \right)\end{aligned}\tag{3.26}$$

Como en el caso precedente el desarrollo concreto de la teoría se va a realizar para la aproximación de Díaz Peña y Lombardero, dando a continuación las expresiones correspondientes a las aproximaciones de Henderson, McLellan y del pozo rectangular, que se obtienen de forma análoga.

Para determinar la función de partición, es necesario previamente hallar las expresiones de ζ_1 , ζ_A y ζ_B , las cuales requieren a su vez el conocimiento de las derivadas $\partial \ln j_i / \partial \bar{\omega}$ y $\partial \ln j_i / \bar{\omega}_i$. Estas pueden expresarse

$$\frac{\partial \ln j_i}{\partial \bar{\omega}} = (1 - \bar{\omega}_i)^{1/2} \frac{\partial \ln \bar{g}^{(i)}}{\partial \bar{\omega}}\tag{3.27}$$

con (Ver Apéndice)

$$\frac{\partial \ln \bar{g}^{(i)}}{\partial \bar{\omega}} = - \frac{1}{\bar{\omega}} \frac{4z}{\langle T_1 \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{(i)}) +$$

(3.28)

$$+ \frac{1}{\bar{\omega}} \frac{4z}{\langle \bar{T}_1^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{-2(i)} - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{-2(i)}),$$

y

$$\frac{\partial \ln j_i}{\partial \bar{\omega}_i} = - \frac{1}{2\bar{\omega}_i^{1/2}} \ln 2\pi \gamma \bar{g}^{-2(i)} \quad (3.29)$$

De esta forma las funciones ζ_1 , ζ_A y ζ_B , recordando además las expresiones de ϕ^0 (2.48) y ϕ_1^0 (2.50), adquieren la forma:

$$\begin{aligned} \frac{\zeta_1}{KT} = & \sum_{i=A,B} \frac{4v_i^{-1}}{\bar{T}_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) - \sum_{i=A,B} \frac{4v_i^{-1}}{\langle \bar{T}_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - \\ & - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) + \sum_{i=A,B} \frac{2x_i}{z} (1 - \bar{\omega}_i^{-1/2}) \left(- \frac{1}{\bar{\omega}} \frac{4z}{\langle \bar{T}_1^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{-2(i)} - \right. \\ & \left. - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{-2(i)}) + \frac{1}{\bar{\omega}} \frac{4z}{\bar{T}_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} \bar{g}_1^{-2(i)} - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} \bar{g}_2^{-2(i)}) \right) \quad (3.30) \end{aligned}$$

$$\frac{\zeta_i}{KT} = \frac{4}{\bar{T}_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) - \frac{1}{2\bar{\omega}_i^{1/2}} \ln 2\pi \gamma \bar{g}^{-2(i)} \quad (3.31)$$

Con estas expresiones y la de la energía de red U_0 (2.45), la parte exponencial de la función (2.62) queda

$$\begin{aligned} \frac{zN}{2KT} \left(\frac{2U_0}{zN} + \bar{\omega} \zeta_1 + x_A \bar{\omega}_A \zeta_A + x_B \bar{\omega}_B \zeta_B \right) = & \frac{z}{2} \sum_{i=A,B} \frac{4N_i}{\bar{T}_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) - \\ & \frac{1}{z} \sum_{i=A,B} N_i \bar{\omega}_i^{-1/2} \ln 2\pi \gamma \bar{g}^{-2(i)} + \frac{z}{2} \sum_{i=A,B} \frac{8N_i (1 - \bar{\omega}_i^{-1/2})}{\bar{T}_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} \bar{g}_1^{-2(i)} - \\ & - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} \bar{g}_2^{-2(i)}) - \frac{z}{2} \sum_{i=A,B} \frac{8N_i (1 - \bar{\omega}_i^{-1/2})}{\langle \bar{T}_1^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{-2(i)} - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{-2(i)}) \quad (3.32) \end{aligned}$$

Por lo tanto, la función $t_i(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle, T_{ii}^*, q_{ii}^*)$ (2.64) de la función de partición, puede expresarse como

$$t_i = (2\pi\gamma\bar{g}^{(i)})^{(1-\bar{\omega}_i^{1/2})} \langle q_i^* \rangle \exp\left\{-\frac{2z}{T_{ii}^*}(A\gamma^{-4}q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2}q_{ii}^{*-2})\right\} \cdot$$

$$\cdot \exp\left\{-(1-\bar{\omega}_i^{1/2})\left(\frac{4z}{T_{ii}^*}(\gamma^{-4}q_{ii}^{*-4}\bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2}q_{ii}^{*-2}\bar{g}_2^{(i)}) - \right.\right.$$

$$\left.- \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle}(\gamma^{-4}\langle \bar{q} \rangle^{-4}\bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2}\langle \bar{q}_i^* \rangle^{-2}\bar{g}_2^{(i)})\right)\left\{\left(\frac{xx_i}{1-\bar{\omega}_i-\bar{\omega}/x_i}\right)\right.$$

$$\left.\left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_A\bar{\omega}_A+x_B\bar{\omega}_B)}\right)^{(1-x)/x}\right\}^{z/2} \quad (3.33)$$

La función $\xi_i(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle, T_{ii}^*, q_{ii}^*)$ de la función Helmholtz (2.71) adquiere consiguientemente la forma

$$\xi_i = -\ln\langle q_i^* \rangle - (1-\bar{\omega}_i^{1/2}/2)\ln 2\pi\gamma\bar{g}^{(i)} + \frac{2z}{T_{ii}^*}(A\gamma^{-4}q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2}q_{ii}^{*-2}) +$$

$$+ (1-\bar{\omega}_i^{1/2})\left\{\frac{4z}{T_{ii}^*}(\gamma^{-4}q_{ii}^{*-4}\bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2}q_{ii}^{*-2}\bar{g}_2^{(i)}) - \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle}(\gamma^{-4}\langle \bar{q}_i^* \rangle^{-4}\bar{g}_1^{(i)} - \right.$$

$$\left. - \gamma^{-2}\langle \bar{q}_i^* \rangle^{-2}\bar{g}_2^{(i)})\right\} - \frac{z}{2}\ln\left[\left(\frac{xx_i}{1-\bar{\omega}_i-\bar{\omega}/x_i}\right)\left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1-x_A\bar{\omega}_A+x_B\bar{\omega}_B)}\right)^{(1-x)/x}\right] \quad (3.34)$$

Respecto a la ecuación de estado, resta por calcular, según (2.79), las derivadas de los nuevos volúmenes libres respecto al tamaño de celda, es decir:

$$\frac{\partial \ln j_i}{\partial q_M} = \frac{1}{q_M} + (1-\bar{\omega}_i^{1/2}) \frac{\partial \ln \bar{g}^{(i)}}{\partial q_M} \quad (3.35)$$

donde (ver Apéndice)

$$\frac{\partial \ln \bar{g}^{(i)}}{\partial q_M} = -\frac{4z}{3} \frac{1}{\langle \sigma_i \rangle \langle \bar{T}_1^* \rangle} \{ 4\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-5} \bar{g}_1^{(i)} - 2\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-3} \bar{g}_2^{(i)} \} \quad (3.36)$$

Por ende la ecuación de estado será

$$\begin{aligned} \frac{PV}{NKT} = & \sum_{i=A,B} x_i \left\{ 1 + \frac{4z}{\langle \bar{T}_1^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i) (2\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-2} B) \right. \\ & \left. + \frac{8z}{\langle \bar{T}_1^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i^{1/2}) (2\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{(i)}) \right\} \quad (3.37) \end{aligned}$$

Finalmente la ecuación del tamaño de celda (2.37)

a partir de (2.78) y (3.37) queda de la forma

$$\begin{aligned} \frac{z-1}{2} \ln(1-x) - \frac{z}{2x} \ln(1-x(1+x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)) - \sum_{i=A,B} x_i \left\{ 1 + \frac{4z(1-\bar{\omega}_i)}{\langle \bar{T}_1^* \rangle} (2\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-4} A - \right. \\ \left. - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-2} B) + \frac{8z}{\langle \bar{T}_1^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i^{1/2}) (2\gamma^{-4} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_1^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{(i)}) \right\} = 0 \quad (3.38) \end{aligned}$$

Queda de esta forma completada la teoría para esta aproximación, ya que puedan determinarse los parámetros $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$, $\bar{\omega}_B$ y q_M a partir del sistema de ecuaciones de la aproximación cuasiquímica (2.5) (con las nuevas expresiones de ζ_1 (3.30) y ζ_i (3.31)) y de la nueva ecuación (3.38) del tamaño de celda.

Si en las expresiones (3.33), (3.34), (3.37) y (3.38) se elimina un componente se obtienen la función t , la función ξ , la ecuación de estado y la ecuación del tamaño de celda de un líquido puro.

Cuadro 3.4. Función t_i de Q en la aproximación cuasiquímica

APROX.	ECUACIONES
ESFERIC. EXACTO	$t_i = 2\pi\gamma < q_i^* > g^{(i)} \exp \left\{ \frac{4z}{\frac{0}{T_i^*}} (\gamma^{-4} < q_i^* >^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} < q_i^* >^{-2} g_2^{(i)}) \right. \\ \cdot \exp \left\{ -\frac{2z}{T_i^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} (A+2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} (B+2g_2^{(i)})) \right\} \\ \cdot \left(\left(\frac{xx_i}{1-\bar{\omega}_i-\bar{\omega}/x_i} \right) \left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_i\bar{\omega}_i+x_j\bar{\omega}_j)} \right) (1-x)/x \right) z/2$
DIAZ PEÑA Y LOMBARDERO	$t_i = (2\pi\gamma \bar{g}^{(i)}) (1-\bar{\omega}_i^{1/2}) < q_i^* > \exp \left\{ -\frac{2z}{T_i^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) \right. \\ \cdot \exp \left\{ (1-\bar{\omega}_i^{1/2}) \left\{ -\frac{4z}{T_i^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} \bar{g}_2^{(i)}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{4z}{\frac{0}{T_i^*}} (\gamma^{-4} < q_i^* >^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} < q_i^* >^{-2} \bar{g}_2^{(i)}) \right\} \right\} \\ \cdot \left(\left(\frac{xx_i}{1-\bar{\omega}_i-\bar{\omega}/x_i} \right) \left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_i\bar{\omega}_i+x_j\bar{\omega}_j)} \right) (1-x)/x \right) z/2$
HENDERSON	$t_i = (1+2\pi\gamma \bar{g}^{(i)} (1-\omega_i)) < q_i^* > \exp \left\{ -\frac{2z}{T_{iii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) \right\} \\ \cdot \exp \left\{ \frac{2\pi\gamma q_M \omega_i}{j_i} \bar{g}_1^{(i)} \right\} \exp \left\{ \frac{4\pi\gamma q_M}{j_i} \left\{ \frac{2z}{\frac{0}{T_i^*}} (\gamma^{-4} < q_i^* >^{-4} \bar{g}_2^{(i)} - \right. \right. \\ \left. \left. - \gamma^{-2} < q_i^* >^{-2} \bar{g}_M^{(i)}) - \frac{2z}{T_{iii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} \bar{g}_2^{(i)} - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} \bar{g}_M^{(i)}) \right\} \right\} \\ \cdot \left(\left(\frac{xx_i}{1-\bar{\omega}_i-\bar{\omega}/x_i} \right) \left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_i\bar{\omega}_i+x_j\bar{\omega}_j)} \right) (1-x)/z \right) z/2$
MCLELLAN	$t_i = \omega_i < q_i^* > \exp \left\{ -\left(\frac{2z}{T_{iii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) + q_M \bar{\omega}_i \right) \right\} \\ \cdot \left(\left(\frac{xx_i}{1-\bar{\omega}_i-\bar{\omega}/x_i} \right) \left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_i\bar{\omega}_i+x_j\bar{\omega}_j)} \right) (1-x) \right) z/2$

Cuadro 3.4. Continuación

APROX.	ECUACIONES
POZO RECTANGULAR	$t_i = \frac{\pi}{6} e^{\frac{\epsilon_i}{KT}} \cdot \exp \left\{ -\frac{2z}{T_i^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-2} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) \right\} \cdot \exp + \frac{1}{1-\bar{\omega}_i}$ $\left\{ \frac{1}{\langle T_i^* \rangle} \left(\frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} \left(\left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^6 \right) + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} \left(\left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^6 \right) \right) \right\} \cdot \left(\frac{x x_i}{1-\bar{\omega}_i - \bar{\omega}/x_i} \right) \left(\frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_i \bar{\omega}_i + x_j \bar{\omega}_j)} \right)^{\frac{1-x}{x}} z/2$

Cuadro 3.5. Ecuación de estado en la aproximación cuasiqímica

APROX.	ECUACIONES
ESFERIC. EXACTO	$\frac{pV}{NKT} = x_i \left\{ 1 + \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} \left\{ 2\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} (2g_1^{(i)} + A) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} (2g_2^{(i)} + B) \right\} \right\}$
DIAZ PEÑA Y LOMBARDERO	$\frac{pV}{NKT} = \sum x_i \left\{ 1 + \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} (1-\bar{\omega}_i) \left\{ 2\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} \right\} + \frac{8z}{\langle T_i^* \rangle} (1-\bar{\omega}_i^{1/2}) \left\{ 2\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} g_2^{(i)} \right\} \right\}$
HENDERSON	$\frac{pV}{NKT} = \sum x_i \left\{ 1 + \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} (1-\bar{\omega}_i) \left\{ 2\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} B + \frac{16z}{\langle T_i^* \rangle} (1-\bar{\omega}_i) \left\{ 2\gamma^{-4} \frac{2\pi\gamma q_{M-}(i)}{J_i g_2} \langle q_i^* \rangle^{-4} - \gamma^{-2} \frac{2\pi\gamma q_{M-}(i)}{J_i g_M} \langle q_i^* \rangle^{-2} \right\} \right\} \right\}$
MCLELLAN	$\frac{pV}{NKT} = \sum x_i \left\{ 1 + \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} \left\{ 2\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} B \right\} \right\}$
POZO RECTANGULAR	$\frac{pV}{NKT} = \sum x_i \frac{4z}{T_i^*} (2\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} A - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} B)$

Cuadro 3.6. Funciones ζ_i/KY y ζ_i/KT en la aproximación cuasi-química

APROX.	ECUACIONES
ESTERIC. EXACTO	$\zeta_i/KT = - \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{4v_i - 1}{\langle T_{ii}^* \rangle} \left(\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} (A + 2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} (A + 2g_2^{(i)}) \right) + \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{4v_i - 1}{\langle T_{ii}^* \rangle} \left(\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} (A + 2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} (B + 2g_2^{(i)}) \right)$ $\zeta_i/KT = \frac{4}{T_{ii}^*} \left(\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} (A + 2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} (B + 2g_2^{(i)}) \right)$ <p style="text-align: center;">(i=A,B)</p>
DIAZ PEÑA Y LOMBARDERO	$\zeta_i/KT = - \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{4v_i - 1}{\langle T_{ii}^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) + \frac{4v_i - 1}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) + \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{2x_i}{x} (1 - \bar{\omega}_i^{1/2}) \left(- \frac{4z}{\langle T_{ii}^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{(i)}) + \frac{1}{\bar{\omega}_i} \frac{4z}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} \bar{g}_2^{(i)}) \right)$ $\zeta_i/KT = \frac{4}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} A - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} B) - \frac{1}{z\bar{\omega}_i^{1/2}} \ln 2\pi\gamma\bar{g}^{(i)}, (i=A,B)$
HENDERSON	$\zeta_i/KT = - \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{4v_i - 1}{\langle T_{ii}^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) + \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{4v_i - 1}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) + \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} x_i \frac{4\pi\gamma q_M (1 - \bar{\omega}_i)}{zj_i} \left(- \frac{1}{\bar{\omega}} \frac{4z}{\langle T_{ii}^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} \bar{g}_2^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} \bar{g}_M^{(i)}) + \frac{1}{\bar{\omega}} \frac{4z}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} \bar{g}_2^{(i)} - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} \bar{g}_M^{(i)}) \right)$ $\zeta_i/KT = \frac{4}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} A - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} B) - \frac{4\pi\gamma q_M}{zj_i} \bar{g}^{(i)}, (i=A,B)$
MCLELLAN	$\zeta_i/KT = - \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{4v_i - 1}{\langle T_{ii}^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) + \sum_{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{4v_i - 1}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2})$ $\zeta_i/KT = \frac{4}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) + \frac{2}{z} q_M, (i=A,B)$

Cuadro 3.6. Continuación

APROX.	ECUACIONES
POZO RECTANGULAR	$\zeta_1/KT = - \sum \frac{4 v_i^{-1}}{\langle T_{ii}^* \rangle} (A \gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) + \sum \frac{4 v_i^{-1}}{T_{ii}^*} (A \gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} -$ $- B \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) + \frac{2}{z} x_i \left(- \frac{v_i}{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{1}{\bar{\omega}} \chi_i^{(1)} + \frac{v_i}{2} \frac{1}{\bar{\omega}} \chi_i^{(2)} \right)$ $\zeta_i/KT = \frac{4}{T_{ii}^*} (A \gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) + \frac{2}{z} x_i \left(- \frac{v_i^2}{\langle T_{ii}^* \rangle} \frac{1}{\bar{\omega}} \chi_i^{(1)} + \right.$ $\left. + \frac{v_i^2}{2} \frac{1}{\bar{\omega}} \chi_i^{(2)} \right)$

En los cuadros (3.4), (3.5) y (3.6) se resumen las expresiones en cada aproximación relativas a la función de partición, ecuación de estado y funciones de interacción (ζ_1/KT y ζ_i/KT) respectivamente.

CAPITULO IV

FUNCIONES DE EXCESO

Las propiedades termodinámicas más usadas para caracterizar una mezcla son, como se sabe, las funciones de exceso de la misma. De ellas las que ofrecen mayor interés son la entalpía de exceso H^E , la energía Gibbs de exceso G^E y el volumen de exceso V^E debido a que estas magnitudes pueden determinarse directamente de medidas experimentales. En la bibliografía existen datos experimentales abundantes y de buena calidad de esas propiedades para varios sistemas de moléculas sencillas a las que puede aplicarse la presente teoría. En la deducción de las expresiones de las funciones de exceso apuntadas se tendrá en cuenta lo que ya se dijo en el Capítulo II al hablar de la ecuación del tamaño de celda, a saber, que todos los resultados se van a extrapolar a presión cero. Esto es perfectamente legítimo, pues diversos autores^{39,}⁴⁰ han comprobado que la variación de las funciones de exceso con la presión es muy débil de forma que los resultados obtenidos a presión próxima a cero son casi exactamente iguales que los obtenidos a la presión normal de una atmósfera, de-

biéndose dar incrementos del orden de 10 ó 20 atmósferas para observar variaciones apreciables de las mismas.

Como consecuencia de esta lícita extrapolación a cero de la presión, surgen las siguientes ventajas

1) Simplificación de los cálculos

2) Reducción del número de funciones de exceso que caracterizan una mezcla. En efecto, si $p=0$, la entalpía de exceso H^E coincide con la energía interna de exceso E^E , y lo mismo ocurre con las energías Gibbs de exceso G^E y Helmholtz de exceso H^E .

En este capítulo se van a obtener las expresiones de las funciones de exceso siguientes: Energía Gibbs de exceso G^E , entalpía de exceso H^E y volumen de exceso V^E , todas ellas a $p=0$, para cada una de las teorías de huecos descritas en los capítulos II y III tanto en la aproximación de Bragg-Williams como en la cuasiquímica.

4.1.- Energía Gibbs de exceso

Dado que a $p=0$, $G^E=A^E$, se usará en el formalismo la función Helmholtz en vez de la función Gibbs.

La función Helmholtz de exceso viene relacionada con la energía libre configuracional por

$$\frac{A^E}{NKT} = \frac{A_C}{NKT} - \sum_{i=A,B} x_i \left(\ln x_i + \frac{A_C^i}{NKT} \right) \quad (4.1)$$

siendo A_C^i la energía libre configuracional correspondiente a la especie pura i , y x_i su fracción molar. Para obtener A_C^i basta hacer en la correspondiente expresión de la energía libre configuracional de la mezcla $x_i=1$ y $x_j=0$, con lo cual cada uno de los parámetros y magnitudes en función de los cuales viene expresada A_C , se transforman del siguiente modo:

a) La fracción de celdas ocupadas en la mezcla x , pasará a ser la fracción de celdas ocupadas por el componente puro x^i , definida, en general, de forma análoga a x , por

$$x^i = N_i/L^i \quad (i=A,B) \quad (4.2)$$

siendo L^i el número de celdas en que se divide el volumen V^i del líquido puro i .

b) El tamaño de celda en la mezcla q_M pasa a convertirse en q^i , tamaño de celda en el líquido puro, por lo que el tamaño de celda reducido $\langle q_1^* \rangle$ llega a ser q_{ii}^{i*} relacionado con q^i por

$$q_{ii}^{i*} = q^i/\sigma_{ii}^3 \quad (i=A,B) \quad (4.3)$$

siendo σ_{ii} el parámetro del potencial de Lennard-Jones correspondiente a interacciones entre partículas del componente puro i .

c) De forma análoga la temperatura reducida $\langle T_1^* \rangle$ se convierte en T_{ii}^* , relacionada con la temperatura T mediante

$$T_{ii}^* = KT/\epsilon_{ii} \quad (i=A,B) \quad (4.4)$$

La función Helmholtz del componente puro i , puede expresarse de forma genérica tanto en la aproximación de Bragg-Williams como en la cuasiquímica como sigue

$$\frac{A_C^i}{NKT} = \frac{1}{x^i} (x^i \ln x^i + (1-x^i) \ln(1-x^i)) + \xi_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^*) - 3 \ln \sigma_{ii} \quad (4.5)$$

donde ξ_i^i es la función ξ_i cuando solo hay un componente en el sistema.

Finalmente la función Helmholtz de exceso, recordando la forma general de la función Helmholtz de la mezcla (2.70), adquiere la forma

$$\begin{aligned} \frac{A_C^E}{NKT} = & \sum_{i=A,B} x_i \left\{ \frac{1}{x} (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + \xi_i(\langle T_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle, T_{ii}^*, q_{ii}^*) - \right. \\ & \left. - 3 \ln \langle \sigma_i \rangle \right\} - \sum_{i=A,B} x_i \left\{ \frac{1}{x^i} (x^i \ln x^i + (1-x^i) \ln(1-x^i)) + \xi_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^*) - \right. \\ & \left. - 3 \ln \sigma_{ii} \right\} \end{aligned} \quad (4.6)$$

4.1.1.- Energía Gibbs de exceso en la aproximación de Bragg-Williams

Obtenida por Díaz Peña, Lombardero y Sainz¹⁵ la expresión de la energía Gibbs de exceso empleando las expresiones del volumen libre esfericalizado exacto, se trata ahora de obtener la misma función para las distintas aproximaciones

al volumen libre.

Como consecuencia de (4.2), (4.3) y (4.4), las integrales $j_i(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle)$ del volumen libre j_i en la mezcla, se convierten en el caso del volumen libre de un componente puro j_i^i , en $g^{(ii)}(T_{ii}^*, q_{ii}^*)$ definidos como

$$g^{(ii)}(T_{ii}^*, q_{ii}^*) = \int_0^S y^{1/2} \exp \left\{ -\frac{4z}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} L(y) - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} M(y)) \right\} dy \quad (4.7)$$

con

$$T_{ii}^* = \frac{KT}{\epsilon_{ii} x_i^1} \quad (4.8)$$

las cuales en las aproximaciones al volumen libre al ser $x_i^i=0$, se convierten en

$$\bar{g}^{(ii)}(T_{ii}^*, q_{ii}^*) = \int_0^S y^{1/2} \exp \left\{ -\frac{4z}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} L(y) - \gamma^{-4} q_{ii}^{*-2} M(y)) \right\} dy \quad (4.9)$$

A partir de la expresión general de $\xi_i(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle)$ en la aproximación de Bragg-Williams definida en (3.12), resulta para la misma función de un componente puro

$$\xi_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^*) = -\ln(j_i^i / \sigma_{ii}^3) + \frac{2z}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{*-2}) \quad (4.10)$$

De esta forma sustituyendo (3.12) y (4.10) en (4.6) se obtiene la fórmula general de la función Gibbs de exceso en la aproximación de Bragg-Williams

$$\frac{A_C^E}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left\{ \frac{1}{x} (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) - \ln j_i + \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - \right.$$

$$-B\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} \} - \sum_{i=A,B} x_i \left\{ \frac{1}{x_i} (x_i^i \ln x_i^i + (1-x_i^i) \ln(1-x_i^i)) - \ln j_i^i \right\} + \\ + \frac{2z}{\sigma T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i*}{}^{-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i*}{}^{-2}) \} \quad (4.11)$$

Conocidas las funciones ξ_i en la mezcla para cada tipo de aproximación (ver cuadro 3.1) solo resta conocer, por tanto, las ξ_i^i del componente puro en cada aproximación, para evaluar las correspondientes energías Gibbs de exceso.

A continuación se detallan las expresiones específicas de $\xi_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^{i*})$ para cada aproximación al volumen libre

a) Aproximación de Díaz Peña y Lombardero

$$\xi_i^i = -\ln q_{ii}^{i*} - (1 - \sqrt{1-x^i}) \ln 2\pi\gamma_g^{-(ii)} + \frac{2z}{\sigma T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i*}{}^{-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i*}{}^{-2}) \quad (4.12)$$

b) Aproximación de Henderson

$$\xi_i^i = -\ln q_{ii}^{i*} - \ln(1 + (2\pi\gamma_g^{-(ii)} - 1) x^i) + \frac{2z}{\sigma T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i*}{}^{-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i*}{}^{-2}) \quad (4.13)$$

c) Aproximación de McLellan

$$\xi_i^i = -\ln q_{ii}^{i*} - \ln(1-x^i) + \frac{2z}{\sigma T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i*}{}^{-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i*}{}^{-2}) \quad (4.14)$$

d) Aproximación del pozo rectangular de potencial

$$\xi_i^i = -\frac{\epsilon_{ii}}{KT} \ln 1/6\pi + \frac{2z}{\sigma T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i*}{}^{-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i*}{}^{-2}) \quad (4.15)$$

4.1.2.- Energía Gibbs de exceso en la aproximación cuasiquímica.

Se trata ahora de obtener la expresión de la energía Gibbs de exceso en la aproximación cuasiquímica, tanto en el caso del volumen libre exacto como en las diversas aproximaciones al mismo.

La función Helmholtz del componente puro A_C^i exige, además de las definiciones (4.2), (4.3) y (4.4), la transformación de las fracciones de huecos $\bar{\omega}_i$ de la mezcla en las fracciones de huecos $\bar{\omega}_i^i$ de cada componente puro. De esta forma de integrales $g^{(i)}(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle, \omega_i)$ del volumen libre j_i en la mezcla se convierten en integrales $g^{(ii)}(T_{ii}^*, q_{ii}^{i*}, \bar{\omega}_i^i)$ del volumen libre j_i^i de cada componente puro, definidas como

$$\bar{g}^{(ii)}(T_{ii}^*, q_{ii}^{i*}, \bar{\omega}_i^i) = \int_0^S y^{1/2} \left\{ -\frac{4z}{T_{ii}^*} (1 - \bar{\omega}_i^i) \left(\gamma^{-4} q_{ii}^{i* -4} L(y) - \gamma^{-2} q_{ii}^{i* -2} M(y) \right) \right\} dy \quad (4.16)$$

que en las aproximaciones al volumen libre, al ser $\bar{\omega}_i^i = 0$, se convierten en

$$\bar{g}^{(ii)}(T_{ii}^*, q_{ii}^{i*}) = \int_0^S y^{1/2} \left\{ -\frac{4z}{T_{ii}^*} \left(\gamma^{-4} q_{ii}^{i* -4} L(y) - \gamma^{-2} q_{ii}^{i* -2} M(y) \right) \right\} dy \quad (4.17)$$

A partir de la expresión general de ξ_i en la aproximación cuasiquímica definida en (2.71), resulta para la misma función en el caso de un componente puro

$$\xi_i^i = -\ln \left(\frac{j_i^i}{\sigma_{ii}^i} \right) + \frac{z}{2KT} \left(\phi_{ii}^0 + \bar{\omega}_i^i (\zeta_i^i - \phi_{ii}^0) \right) - \frac{z}{2} \left(\ln \frac{x^i}{1 - \bar{\omega}_i^i} + \right. \\ \left. + \frac{1 - x^i}{x^i} \ln \frac{(1 - x^i)^2}{1 - x^i (1 + \bar{\omega}_i^i)} \right) \quad (4.18)$$

donde ϕ_{ii}^0 es la función ϕ_i^0 (2.50) aplicada ahora al caso de un componente puro, y se define

$$\phi_{ii}^0 = 4\varepsilon_{ii} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i*} - 4 - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i*} - 2) \quad (4.19)$$

y análogamente ζ_i^i viene dada por

$$\zeta_i^i = \phi_{ii}^0 + \frac{2}{z} \frac{\partial \ln j_i^i}{\partial \bar{\omega}_i^i} \quad (4.20)$$

Queda unicamente por conocer la expresión concreta en cada caso de la función ξ_i^i a partir de las correspondientes ξ_i definidas en el cuadro 3.4.

a) Volumen libre esfericalizado exacto

$$\xi_i^i = -\ln 2\pi\gamma q_{ii}^{i*} g^{(ii)} + \frac{2z}{T_{ii}^{i*}} (\gamma^{-4} q_{ii}^{i*} - 4 (A + 2\bar{\omega}_i^i g_1^{(ii)}) - \gamma^{-2} q_{ii}^{i*} - 2 (B + \\ + 2\bar{\omega}_i^i g_2^{(ii)})) - \frac{z}{2} \ln \left(\left(\frac{x^i}{1 - \bar{\omega}_i^i} \right) \left(\frac{(1 - x^i)^2}{1 - x^i (1 + \bar{\omega}_i^i)} \right) (1 - x^i) / x^i \right) \quad (4.21)$$

b) Aproximación de Díaz Peña y Lombardero

$$\xi_i^i = -\ln q_{ii}^{i*} - (1 - \sqrt{\bar{\omega}_i^i} / 2) \ln 2\pi\gamma g^{(ii)} + \frac{2z}{T_{ii}^{i*}} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i*} - 4 - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i*} - 2) - \\ - \frac{z}{2} \ln \left(\left(\frac{x^i}{(1 - \bar{\omega}_i^i)} \right) \left(\frac{(1 - x^i)^2}{1 - x^i (1 + \bar{\omega}_i^i)} \right) (1 - x^i) / x^i \right) \quad (4.22)$$

Esta expresión coincide plenamente con la obtenida

por Díaz Peña y Lombardero²⁴ directamente para líquidos puros.

c) Aproximación de Henderson

$$\begin{aligned} \xi_i^i = & -\ln q_{ii}^{i*} - \ln \frac{j_i^i}{q_i^i} + \frac{2z}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i* -4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i* -2}) - \frac{2\pi\gamma q_i^i \bar{\omega}_i^i}{j_i^i} g^{(ii)} - \\ & - \frac{z}{2} \ln \left[\left(\frac{x^i}{1-\bar{\omega}_i^i} \right) \left(\frac{(1-x^i)^2}{1-x^i(1+\bar{\omega}_i^i)} \right) (1-x^i)/x^i \right] \end{aligned} \quad (4.23)$$

donde j_i^i es el volumen libre del componente puro en esta aproximación definido como

$$j_i^i = q_i^i \left\{ (1-2\pi\gamma \bar{g}^{(ii)}) \bar{\omega}_i^i + 2\pi\gamma \bar{g}^{(ii)} \right\} \quad (4.24)$$

d) Aproximación de McLellan

$$\begin{aligned} \xi_i^i = & -\ln q_{ii}^{i*} - \ln \bar{\omega}_i^i + q_i^i \bar{\omega}_i^i + \frac{2z}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i* -4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i* -2}) - \\ & - \frac{z}{2} \ln \left[\left(\frac{x^i}{1-\bar{\omega}_i^i} \right) \left(\frac{(1-x^i)^2}{1-x^i(1+\bar{\omega}_i^i)} \right) (1-x^i)/x^i \right] \end{aligned} \quad (4.25)$$

e) Aproximación del pozo rectangular de potencial

$$\begin{aligned} \xi_i^i = & -\frac{\epsilon_{ii}}{KT} \ln 4/6\pi + \frac{2z}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i* -4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i* -2}) - \\ & - \frac{z}{2} \ln \left[\left(\frac{x^i}{1-\bar{\omega}_i^i} \right) \left(\frac{(1-x^i)^2}{1-x^i(1+\bar{\omega}_i^i)} \right) (1-x^i)/x^i \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

4.2.- Entalpía de exceso

Una vez obtenida la fórmula de la energía libre de exceso, a partir de la relación termodinámica $E/NKT = -T(\partial(A/NKT)/\partial T)_{V,N}$, se obtiene para la entalpía de exceso a $p=0$ la expresión

$$\frac{H^E}{NKT} = -T \left(\frac{\partial(A^E/NKT)}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (4.26)$$

es decir

$$\frac{H^E}{NKT} = -T \left[\left(\frac{\partial(A_C/NKT)}{\partial T} \right)_{V,N} - x_A \left(\frac{\partial(A_C^i/NKT)}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \quad (4.27)$$

donde

$$\left(\frac{\partial(A_C/NKT)}{\partial T} \right)_{V,N} = x_i \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (4.28)$$

y

$$\left(\frac{\partial(A_C^i/NKT)}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial \xi_i^i}{\partial T} \quad (4.29)$$

Finalmente, definiendo las funciones η_i y η_i^i como

$$\eta_i(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle, T_{ii}^*, q_{ii}^*) = -T \frac{\partial \xi_i^i}{\partial T} \quad (4.30)$$

$$\eta_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^*) = -T \frac{\partial \xi_i^i}{\partial T} \quad (4.31)$$

la entalpía de exceso adquiere la forma general

$$\frac{H^E}{NKT} = \sum_{i=A,B} x_i \left[\eta_i(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle, T_{ii}^*, q_{ii}^*) - \eta_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^*) \right] \quad (4.32)$$

Resta ahora por conocer las expresiones de n_i y n_i^i en cada uno de los casos que se están estudiando.

4.2.1.- Entalpía de exceso en la aproximación de Bragg-Williams

Aparte de la entalpía de exceso obtenida por Díaz Peña, Lombardero y Sainz para el caso del volumen libre esfericalizado exacto, para obtener las expresiones de n_i y n_i^i en las diversas aproximaciones al volumen libre, es preciso partir de las funciones ξ_i y ξ_i^i correspondientes y derivarlas respecto a la temperatura.

a) Aproximación de Díaz Peña-Lombardero

$$n_i(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle) = \langle T_i^* \rangle (1 - \sqrt{1-x}) \frac{\partial \ln \bar{g}^{(i)}}{\partial \langle T_i^* \rangle} + \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) \quad (4.33)$$

$$n_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^i) = T_{ii}^* (1 - \sqrt{1-x^i}) \frac{\partial \ln \bar{g}^{(ii)}}{\partial T_{ii}^*} + \frac{2z}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^i{}^{-4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^i{}^{-2})$$

donde (Ver Apéndice)

$$\frac{\partial \ln \bar{g}^{(i)}}{\partial \langle T_i^* \rangle} = \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} \left(\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{(i)} \right) \quad (4.34)$$

$$\frac{\partial \ln \bar{g}^{(ii)}}{\partial T_{ii}^*} = \frac{4z}{T_{ii}^*} \left(\gamma^{-4} q_{ii}^i{}^{-4} \bar{g}_1^{(ii)} - \gamma^{-2} q_{ii}^i{}^{-2} \bar{g}_2^{(ii)} \right)$$

b) Aproximación de Henderson

$$n_i(\langle T_i^* \rangle, \langle q_i^* \rangle) = \langle T_i^* \rangle \frac{2\pi\gamma x q_M}{j_i} \frac{\partial \bar{g}^{(i)}}{\partial \langle T_i^* \rangle} + \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2})$$

$$\eta_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^*) = T_{ii}^* \frac{2\pi\gamma x_i^i q_i^i}{j_i^i} \frac{\partial \bar{g}^{(ii)}}{\partial T_{ii}^*} + \frac{2z}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i* -4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i* -2}) \quad (4.35)$$

donde $\partial \bar{g}^{(i)}/\partial \langle T_1^* \rangle$ y $\partial \bar{g}^{(ii)}/\partial T_{ii}^*$ vienen dadas en el Apéndice.

c) Aproximación de McLellan

$$\eta_i(\langle T_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle) = \frac{2z}{\langle T_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \quad (4.36)$$

$$\eta_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^*) = \frac{2z}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i* -4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i* -2})$$

d) Aproximación del pozo rectangular de potencial

$$\eta_i(\langle T_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle) = -\frac{\langle \epsilon_i \rangle}{KT} \ln 1/6\pi + \frac{2z}{\langle T_1^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2}) \quad (4.37)$$

$$\eta_i^i(T_{ii}^*, q_{ii}^*) = -\frac{\epsilon_{ii}}{KT} \ln 1/6\pi + \frac{2z}{T_{ii}^*} (A\gamma^{-4} q_{ii}^{i* -4} - B\gamma^{-2} q_{ii}^{i* -2})$$

4.2.2.- Entalpía de exceso en la aproximación cuasi-química

Tanto en el caso del volumen libre exacto como en las diversas aproximaciones al mismo, a partir de la expresión general (2.71) de $\xi_i(\langle T_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle)$ se obtiene

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial T} = -\frac{\partial \ln j_i}{\partial T} + \frac{z}{2} \left[(1-\bar{\omega}_i) \frac{d(\phi_i^o/KT)}{dT} - \bar{\omega} \frac{d(\phi^{oi}/KT)}{dT} \right] \quad (4.38)$$

y análogamente a partir de (4.18)

$$\frac{\partial \xi_i^i}{\partial T} = - \frac{\partial \ln j_i^i}{\partial T} + \frac{z}{2} (1 - \bar{\omega}_i^i) \frac{d(\phi_i^{\circ i}/KT)}{dT} \quad (4.39)$$

donde lo único que varía en cada caso son las expresiones de volúmenes libres j_i^i y j_{ii}^i . Las derivadas $d(\phi_i^{\circ i}/KT)/dT$ y $d(\phi_{ii}^{\circ i}/KT)/dT$ vienen dadas en todos los casos, recordando las definiciones de $\phi_i^{\circ i}/KT$ (2.49), $\phi_{ii}^{\circ i}/KT$ (2.50) y $\phi_{iii}^{\circ i}/KT$ (4.19), por las expresiones

$$\begin{aligned} \frac{d(\phi_i^{\circ i}/KT)}{dT} = & \frac{1}{T} \left(\frac{4v_i^{-1}/x_i}{\langle T_{ii}^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} B) - \right. \\ & \left. - \frac{4v_{ii}^{-1}/x_{ii}}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*i}^{-4} A - \gamma^{-2} q_{ii}^{*i}^{-2} B) \right) \end{aligned} \quad (4.40)$$

$$\frac{d(\phi_i^{\circ i}/KT)}{dT} = - \frac{1}{T} \left(\frac{4}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*i}^{-4} A - \gamma^{-2} q_{ii}^{*i}^{-2} B) \right)$$

$$\frac{d(\phi_{ii}^{\circ i}/KT)}{dT} = - \frac{1}{T} \left(\frac{4}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*i}^{-4} A - \gamma^{-2} q_{ii}^{*i}^{-2} B) \right) \quad (4.41)$$

Resta por conocer las derivadas de los volúmenes libres respecto a la temperatura, para cada expresión concreta del volumen libre

a) Volumen libre esfericalizado exacto

$$\frac{\partial \ln j_i^i}{\partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{4z}{\langle T_{ii}^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i^i) (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} g_2^{(i)}) \right) \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial \ln j_{ii}^i}{\partial T} = - \frac{1}{T} \left(\frac{4z}{T_{ii}^*} (1 - \bar{\omega}_i^i) (\gamma^{-4} q_{ii}^{*i}^{-4} g_1^{(ii)} - \gamma^{-2} q_{ii}^{*i}^{-2} g_2^{(ii)}) \right) \quad (4.43)$$

Sustituyendo estas expresiones, juntamente con (4.40) y (4.41) en las ecuaciones (4.38) y (4.39), y recordando las definiciones de n_i y n_i^i en (4.30) y (4.31) se obtiene finalmente

$$n_i = \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i) \left(\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} (A + 2g_1^{(i)}) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} (B + 2g_2^{(i)}) \right) \quad (4.44)$$

$$n_i^i = \frac{2z}{\bar{T}_{ii}^*} (1 - \bar{\omega}_i^i) \left(\gamma^{-4} q_{ii}^{i*}{}^{-4} (A + 2g_1^{(ii)}) - \gamma^{-2} q_{ii}^{i*}{}^{-2} (B + g_2^{(ii)}) \right) \quad (4.45)$$

b) Aproximación de Díaz Peña y Lombardero

Procediendo exactamente como en el caso anterior, se obtiene

$$\frac{\partial \ln j_i}{\partial T} = (1 - \bar{\omega}_i^{1/2}) \frac{1}{\bar{T}} \left(\frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle \bar{q}_i^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_i^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{(i)}) \right) \quad (4.46)$$

$$\begin{aligned} \mu_i = & \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i) \left(\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} B \right) + \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i^i) \left(\gamma^{-4} \langle \bar{q}_i^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \right. \\ & \left. - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_i^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{(i)} \right) \end{aligned} \quad (4.47)$$

En cuanto a las expresiones de $\partial \ln j_i^i / \partial T$ y μ_i^i basta con sustituir en (4.46) y (4.47) todos los parámetros por los del componente puro. Estas expresiones del componente puro coinciden con las calculadas por Díaz Peña y Lombardero directamente

c) Aproximación de Henderson

$$\frac{\partial \ln i}{\partial T} = 2\pi\gamma (1 - \bar{\omega}_i) \frac{1}{\bar{T}} \left(\frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle \bar{q}_i^* \rangle^{-4} \bar{g}_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle \bar{q}_i^* \rangle^{-2} \bar{g}_2^{(i)}) \right) \quad (4.48)$$

$$\eta_i = \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i) (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} B) + 2\pi\gamma (1 - \bar{\omega}_i) \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} \frac{(i)}{g_1} - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} \frac{(i)}{g_2}) \quad (4.49)$$

d) Aproximación de McLellan

$$\frac{\partial \ln j_i}{\partial T} = 0 \quad (4.50)$$

$$\eta_i = \frac{2z}{\langle T_i^* \rangle} (1 - \bar{\omega}_i) (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} A - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} B) \quad (4.51)$$

e) Aproximación del pozo rectangular de potencial

$$\frac{\partial \ln j_i}{\partial T} = - \frac{\langle \epsilon_i \rangle}{KT^2} \quad (4.52)$$

$$\eta_i = - \frac{\langle \epsilon_i \rangle}{KT} + \frac{2z(1 - \bar{\omega}_i)}{\langle T_i^* \rangle} (A\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} - B\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2}) \quad (4.53)$$

4.3.- Volumen de exceso

Finalmente el volumen de exceso V^E puede calcularse a partir de la definición $V^E = V - \sum x_i V_i$, es decir

$$\frac{V^E}{N} = \frac{V}{N} - \sum x_i \frac{V_i}{N} \quad (4.54)$$

donde V es el volumen de la mezcla y V_i es el volumen del sistema cuando existe un solo componente i .

El volumen medio por partícula en la mezcla V/N se define como

$$\frac{V}{N} = \sum_{i=A,B} x_i \langle v_i^* \rangle \langle \sigma_i \rangle^3 = \sum_{i=A,B} x_i \frac{1}{x} \langle q_i^* \rangle \langle \sigma_i \rangle^3 \quad (4.55)$$

siendo $\langle v_i^* \rangle$ el volumen reducido por partícula i en la mezcla y el volumen medio por partícula de cada componente puro V_i/N

$$\frac{V_i}{N} = v_{ii}^* \cdot \sigma_{ii}^3 - \frac{1}{x} q_{ii}^* \cdot \sigma_{ii}^3 \quad (4.56)$$

siendo v_{ii}^* el volumen reducido por partícula del componente i puro. Por tanto, el volumen de exceso V^E/N por partícula queda de la forma

$$\begin{aligned} \frac{V^E}{N} = & \sum_{i=A,B} x_i \left(\langle v_i^* \rangle \langle \sigma_i \rangle^3 - v_{ii}^* \sigma_{ii}^3 \right) = \sum_{i=A,B} x_i \left(\frac{1}{x} \langle q_i^* \rangle \langle \sigma_i \rangle^3 - \right. \\ & \left. - \frac{1}{x} q_{ii}^* \sigma_{ii}^3 \right) \end{aligned} \quad (4.57)$$

La fórmula anterior es formalmente válida tanto para las aproximaciones en el caso de Bragg-Williams, como en el de la cuasiquímica. Hay que recordar son embargo, que en el primer caso, los parámetros medios $\langle \sigma_i \rangle$ son los del modelo del potencial medio (MPM) que no dependen ni de las fracciones de huecos (\bar{w}_A y \bar{w}_B), ni de la fracción o porcentaje de pares (\bar{w}) y por lo tanto el volumen de exceso no depende tampoco de los mismos. No obstante, en el caso de la aproximación cuasiquímica, los parámetros $\langle \sigma_i \rangle$ vienen definidos (2.19) en función de \bar{w}_A , \bar{w}_B y \bar{w} y por lo tanto el volumen de exceso dependerá de ellos.

CAPITULO V

RESULTADOS NUMERICOS Y COMPARACION CON LA EXPERIENCIA

Desarrollada ~~la teoría en los capítulos~~ anteriores, resta por comprobar la validez y consistencia de la misma al comparar los valores numéricos de las propiedades termodinámicas más características en la mezcla (función Gibbs de exceso, entalpía de exceso y volumen de exceso), obtenidos de la propia teoría con los resultados experimentales.

Con este fin se han tomado los cinco sistemas: N_2+O_2 a 77K, N_2+A a 84K, N_2+O_2 a 84K, $A+CH_4$ a 91K y $CO+CH_4$ a 91K, de los que se han calculado numéricamente sus funciones de exceso teóricas en cada una de las aproximaciones desarrolladas. Las razones que nos han llevado a elegir estos sistemas son principalmente las siguientes:

a) Al haber supuesto el potencial de Lennard-Jones para la interacción molecular, es necesario considerar sistemas de partículas no polares y de simetría esférica o cuasi-esférica por ser las únicas para las que dicho potencial tiene alguna validez;

b) para los cinco sistemas citados a esas temperaturas se disponen de datos experimentales precisos de las tres funciones de exceso:

c) esos son los sistemas clásicos más comúnmente usados para contrastar la validez de las diversas teorías desarrolladas (Modelo del potencial medio MPM¹², teoría de celda en la aproximación Bragg-Williams con la expresión exacta del volumen libre²⁵, teorías basadas en ecuaciones de estado^{41,42}, etc⁴³). De este modo, no solamente se puede comparar nuestros resultados con los datos experimentales sino también con esas teorías.

Dentro de las teorías de celda, a que se refiere esta memoria, las distintas aproximaciones para las que se calculan o están ya calculados los valores numéricos de las funciones de exceso de esos cinco sistemas pueden clasificarse tal como se detalla en el cuadro 6.1.

En este capítulo va a procederse como sigue: Primeramente y previo al cálculo de los valores numéricos de las funciones de exceso, se calculan los valores numéricos de los parámetros asociados a cada aproximación; a continuación se calculan y comparan entre sí y con los valores experimentales los valores obtenidos para las funciones de exceso, para finalmente, criticar la validez de cada aproximación atendiendo a las influencias de los huecos en la red, de la aproximación al volumen libre, de la aproximación al orden desorden, etc. Esta crítica de validez de las distintas teorías de celda desa-

Cuadro 5.1

Factor combina- torial	Aprox.al volumen libre	Notación en el texto	Autores
BRAGG-WILLIAMS	Sin huecos	I	Díaz Peña, Lombardero,y Sainz
	Exacto	II	
	Díaz Peña y Lom- bardero	III	Esta memoria
	Pozo rectangular	IV	
CUASIQUIMICA	Sin huecos	V	
	Exacto	VI	
	Díaz Peña y Lom- bardero	VII	

rrolladas, está limitada en su alcance, como se verá y ha sido apuntado por diversos autores^{12,25} debido en parte a la imprecisión en el conocimiento de los parámetros moleculares del potencial de Lennard-Jones, y en parte a simplificación de la realidad que supone este modelo molecular aún para las moléculas sencillas aquí estudiadas.

5.1.- Cálculo de valores numéricos de los parámetros asociados al modelo de celda.

El estado termodinámico de una mezcla viene determinado por los valores de su temperatura T , volumen V (o presión p) y composición. En este trabajo se ha elegido como variables la temperatura T , la presión ($p=0$, puesto que interesan valores de las funciones de exceso extrapoladas a $p \rightarrow 0$) y la composición. Debido a carecer de valores experimentales del

volumen V de la mezcla, éste podría determinarse en principio resolviendo la ecuación de estado ($p=0$). Sin embargo, como ha apuntado Prigogine⁸ y colaboradores¹² el volumen medio reducido v_1^* (4.55) y el volumen reducido del componente i puro v_i^* (4.56) pueden obtenerse a partir del Principio de estados correspondientes mediante un desarrollo en serie de potencias de la temperatura. De acuerdo con Bellemans y colaboradores¹² se han usado en el presente trabajo las expresiones

$$\begin{aligned} \langle v_1^* \rangle &= 1.347168 - 0,997309 \langle T_1^* \rangle + 1.18031 \langle T_1^* \rangle^2 \\ v_i^* &= 1.347168 - 0,997309 T_{ii}^* + 1.18031 T_{ii}^{*2} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Para calcular numéricamente los parámetros asociados al modelo, se precisa previamente conocer los parámetros del potencial de interacción ϵ_{ii} y σ_{ii} de las sustancias puras. Estos han sido obtenidos por diferentes autores usando diversos métodos y propiedades físicas. En todos los cálculos posteriores se usarán las tres series de parámetros cuyos valores se detallan en la tabla 5.1. Los valores de la serie 1 se han tomado de Hirschfelder y col³ y son muy similares a los de la serie 3 tomados de Díaz Peña y col.⁴⁴; ambas series proceden de medidas del segundo coeficiente del virial, si bien los de la serie 3 al ser más recientes y haber sido determinados usando todas las medidas disponibles del segundo coeficiente del virial, vienen afectados por errores probablemente menores. En cuanto a la serie 2, sus valores dados por Bellemans y col¹² han sido calculados con medidas de constantes críticas.

Tabla 5.1

Parámetros intermoleculares

	1		2		3	
Sustancia	$\epsilon/K, K$	$\sigma, \text{\AA}$	$\epsilon/K, K$	$\sigma, \text{\AA}$	$\epsilon/K, K$	$\sigma, \text{\AA}$
A	122,0	3,400	123,2	3,363	120,3	3,406
CH ₄	148,2	3,817	156,0	3,696	146,7	3,904
N ₂	95,0	3,698	103,0	1,573	96,3	3,693
CO	100,0	3,763	108,6	3,606	100,9	3,806
O ₂	117,5	3,580	123,0	3,410	115,5	3,528

Los estudios realizados por Bellemans y col.¹² han demostrado que las funciones de exceso son muy sensibles a variaciones, incluso pequeñas, de los parámetros moleculares ϵ_{ii} y σ_{ii} y sobre todo de los parámetros mixtos ϵ_{AB} y σ_{AB} , hasta el punto de que variaciones insignificantes de estos últimos suponen variaciones extraordinarias en las funciones de exceso. Si los valores que se obtiene para ϵ_{ii} y σ_{ii} dependen de la propiedad física elegida para calcularlos, la situación se agrava en el caso de ϵ_{AB} y σ_{AB} donde ni siquiera se dispone de valores determinados directamente de datos experimentales, lo cual obliga a usar reglas de combinación insatisfactorias⁴⁵⁻⁴⁷ (2.20) para representar las interacciones mixtas A-B.

Este influjo de las incertidumbres en los valores de los parámetros moleculares se hace también notar en los valores

de los parámetros moleculares se hace también notar en los valores de los parámetros asociados al modelo de celda, obtenidos al resolver numéricamente las ecuaciones de condición en cada aproximación en particular.

Las ecuaciones se han resuelto por los métodos numéricos que luego se indican con la ayuda de ordenadores IBM 7090 y UNIVAC 1106.

5.1.1. Cálculo de x en la aproximación de Bragg-Williams

En esta aproximación al orden-desorden, los parámetros del modelo a determinar son, en principio, el tamaño de celda, q_M , y la fracción de celdas ocupadas x ; no obstante el tamaño de celda que no aparece explícitamente, sino en la forma $\langle q_i^* \rangle$ y q_{ii}^* definidas respectivamente en (2.27) y (2.51), puede expresarse en función de x a partir de las relaciones

$$\begin{aligned}\langle q_i^* \rangle &= x \langle v_i^* \rangle \\ q_{ii}^* &= x v_{ii}^*\end{aligned}\tag{5.2}$$

donde $\langle v_i^* \rangle$ y v_{ii}^* vienen dados por (5.1).

La ecuación que determina el valor de x , es la "ecuación del tamaño de celda" y tiene una expresión particular para cada aproximación tratada tal como se indica en el cuadro 3.3. Se han resuelto las ecuaciones en las aproxi-

maciones de Díaz Peña y Lombardero, y del pozo rectangular.

El método matemático usado ha sido el de la "bisección" o de Bolzano⁴⁸, que es un procedimiento excepcionalmente simple para determinar las raíces reales de una ecuación transcendental o algebraica $f(x)=0$. Generalmente este método no converge tan rápidamente como el de Newton-Raphson^{49,50}, pero evita la evaluación de la derivada $f'(x)$, al mismo tiempo que está bien adaptado para el uso de computador. Comenzando en un punto x a la izquierda de la raíz, se elige un intervalo de separación h tal que $f(x)$ y $f(x+h)$ tengan signos opuestos ($f(x).f(x+h) < 0$) con lo cual la raíz cae entre x y $x+h$. El incremento h se divide por dos en cada etapa, usando el nuevo intervalo $(x, x+h/2)$ cuando $f(x)$ y $f(x+h/2)$ tienen signos opuestos, y el intervalo $(x+h/2, x+h)$ cuando $f(x+h/2)$ tiene el mismo signo que $f(x)$. Al cabo de n iteraciones la anchura del intervalo se reduce a $h/2^n$ lo cual permite hallar la raíz con el error que se desee.

5.1.1.a.- Aproximación de Díaz Peña y Lombardero

Se ha resuelto la ecuación del tamaño de celda (3.24) por el método apuntado para todo el intervalo de fracciones molares de los cinco sistemas seleccionados a las temperaturas mencionadas, usando las tres series de parámetros moleculares de la tabla 5.1. En la tabla 5.2, se dan los valores para cada una de las series de parámetros, mientras que en la tabla 5.3 se comparan los valores de x de las se-

- 113 -
Tabla 5.2

Bragg-Williams. Aproximación de Díaz Peña y Lombardero.
Fracción de celdas ocupadas, x , para cada serie de parámetros moleculares.

Serie 1 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
fracción molar x_A					
0.0	0.9420	0.9335	0.9524	0.9491	0.9303
0.1	0.9440	0.9358	0.9525	0.9495	0.9352
0.2	0.9459	0.9381	0.9527	0.9504	0.9396
0.3	0.9477	0.9403	0.9528	0.9516	0.9434
0.4	0.9494	0.9425	0.9531	0.9530	0.9469
0.5	0.9511	0.9446	0.9533	0.9545	0.9501
0.6	0.9526	0.9467	0.9536	0.9561	0.9530
0.7	0.9542	0.9488	0.9539	0.9578	0.9557
0.8	0.9556	0.9509	0.9542	0.9594	0.9581
0.9	0.9571	0.9530	0.9546	0.9610	0.9604
1.0	0.9584	0.9551	0.9551	0.9625	0.9625

Serie 2 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Fracción molar x_A					
0.0	0.9489	0.9415	0.9556	0.9499	0.9389
0.1	0.9503	0.9430	0.9556	0.9511	0.9427
0.2	0.9516	0.9444	0.9556	0.9525	0.9461
0.3	0.9529	0.9459	0.9556	0.9541	0.9492
0.4	0.9541	0.9473	0.9557	0.9557	0.9521
0.5	0.9554	0.9487	0.9557	0.9574	0.9548
0.6	0.9566	0.9501	0.9557	0.9591	0.9572
0.7	0.9578	0.9515	0.9557	0.9608	0.9595
0.8	0.9590	0.9529	0.9557	0.9624	0.9617
0.9	0.9602	0.9543	0.9557	0.9640	0.9636
1.0	0.9614	0.9558	0.9558	0.9655	0.9655

Tabla 5.2(continuación)

Serie 3 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Fracción mo- lar					
0.0	0.9434	0.9350	0.9511	0.9480	0.9313
0.1	0.9449	0.9370	0.9513	0.9478	0.9358
0.2	0.9464	0.9389	0.9516	0.9485	0.9399
0.3	0.9479	0.9408	0.9518	0.9497	0.9435
0.4	0.9493	0.9427	0.9521	0.9512	0.9468
0.5	0.9507	0.9446	0.9524	0.9529	0.9498
0.6	0.9521	0.9465	0.9527	0.9547	0.9526
0.7	0.9535	0.9483	0.9530	0.9566	0.9552
0.8	0.9548	0.9502	0.9534	0.9584	0.9576
0.9	0.9561	0.9521	0.9537	0.9602	0.9598
1.0	0.9574	0.9542	0.9541	0.9619	0.9619

Tabla 5.3

Bragg-Williams. Aproximación Díaz Peña y Lombardero (III)

Fracción de celdas ocupadas, x , para $x_A=0.5$

Sistema	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Serie de pa- rámetros.					
1	0.9511	0.9446	0.9533	0.9545	0.9501
2	0.9554	0.9448	0.9557	0.9574	0.9548
3	0.9567	0.9446	0.9524	0.9529	0.9498

ries de parámetros entre sí, para una mezcla equimolecular.

Se han usado los valores de las integrales de celda $g_1^{(i)}$ y $g_2^{(i)}$ dados por Díaz Peña y Lombardero⁵¹.

A la vista de las tablas se concluye que el número de huecos que da la teoría en esta aproximación, es superior al que da la teoría en el caso del volumen libre exacto²⁵, acercándose su valor al obtenido por medidas experimentales de la función de distribución radial⁵.

También puede verse que pequeñas variaciones en σ_{ii} y ϵ_{ii} del orden de los errores experimentales, es decir, las distintas series de parámetros, no modifican apreciablemente los valores de x . Debe hacerse notar, no obstante, que la serie 3 es la que da mayor número de huecos, seguida de la 1, y finalmente la 2; esto mismo ocurre en la teoría exacta²⁵.

5.1.1.b.- Aproximación del pozo rectangular

Resolviendo numéricamente la ecuación del "tamaño de celda" correspondiente a esta aproximación dada en el cuadro 3.3, se obtienen los valores de x que se detallan en las tablas 5.4 y 5.5.

El número de huecos que da esta aproximación es superior al de la anterior y más próximo aún, si cabe, al obtenido por medidas experimentales de la función de distribución

Tabla 5.4

Bragg-Williams. Aproximación del pozo rectangular (IV)

Fracción de celdas ocupadas, x , para cada serie de parámetros moleculares.

Serie 1 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Fracción mo- lar x_A					
0.0	0.7950	0.7495	0.8482	0.8319	0.7330
0.1	0.8053	0.7620	0.8489	0.8336	0.7591
0.2	0.8151	0.7741	0.8497	0.8380	0.7820
0.3	0.8244	0.7858	0.8506	0.8440	0.8021
0.4	0.8331	0.7972	0.8517	0.8509	0.8200
0.5	0.8414	0.8083	0.8529	0.8583	0.8359
0.6	0.8492	0.8192	0.8542	0.8658	0.8501
0.7	0.8566	0.8300	0.8557	0.8732	0.8628
0.8	0.8637	0.8405	0.8574	0.8804	0.8742
0.9	0.8703	0.8510	0.8593	0.8872	0.8845
1.0	0.8766	0.8613	0.8613	0.8937	0.8937

Serie 2 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
fracción mo- lar x_A					
0.0	0.8310	0.7920	0.8640	0.8358	0.7784
0.1	0.8377	0.7998	0.8640	0.8415	0.7982
0.2	0.8442	0.8075	0.8640	0.8484	0.8158
0.3	0.8505	0.8150	0.8641	0.8559	0.8315
0.4	0.8565	0.8224	0.8641	0.8636	0.8456
0.5	0.8624	0.8297	0.8641	0.8712	0.8583
0.6	0.8681	0.8369	0.8642	0.8787	0.8697
0.7	0.8736	0.8439	0.8643	0.8858	0.8799
0.8	0.8789	0.8509	0.8643	0.8926	0.8891
0.9	0.8840	0.8578	0.8644	0.8989	0.8973
1.0	0.8890	0.8645	0.8645	0.9048	0.9048

Tabla 5.4(Continuación)

Serie 3 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Fracción mo- lar x_A					
0.0	0.8019	0.7576	0.8418	0.8261	0.7382
0.1	0.8101	0.7682	0.8430	0.8250	0.7622
0.2	0.8179	0.7785	0.8443	0.8284	0.7835
0.3	0.8255	0.7886	0.8456	0.8345	0.8024
0.4	0.8328	0.7985	0.8470	0.8421	0.8194
0.5	0.8398	0.8084	0.8484	0.8505	0.8347
0.6	0.8466	0.8181	0.8499	0.8592	0.8484
0.7	0.8533	0.8277	0.8515	0.8678	0.8608
0.8	0.8597	0.8374	0.8531	0.8761	0.8720
0.9	0.8658	0.8470	0.8548	0.8839	0.8821
1.0	0.8718	0.8566	0.8566	0.8912	0.8912

Tabla 5.5

Bragg. Williams. Aproximación del pozo rectangular(IV)
Fracción de celdas ocupadas, x , para $x_A=0.5$

Sistema	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Serie de pa- rámetros.					
1	0.8414	0.8083	0.8529	0.8583	0.8359
2	0.8624	0.8297	0.8641	0.8712	0.8583
3	0.8398	0.8084	0.8484	0.8505	0.8347

radial⁵.

Las distintas series de parámetros modifican más apreciablemente que en los casos anteriores los valores de x . Similarmente al caso anterior el orden decreciente de huecos en las series de parámetros es: $n^{\circ}3 > n^{\circ}1 > n^{\circ}2$.

5.1.2.- Cálculo de parámetros en la aproximación cuasiquímica.

En esta aproximación al orden-desorden, los parámetros del modelo a determinar son, en principio (ver § 2.5): El tamaño de celda, q_M , la fracción de celdas ocupadas, x , la proporción de pares $\bar{\omega}$, y las fracciones de huecos $\bar{\omega}_A$ y $\bar{\omega}_B$. El tamaño de celda puede expresarse en función de x en virtud del principio de estados correspondientes ((5.1), (5.2)).

Las cuatro ecuaciones necesarias para determinar los cuatro parámetros son, como se dijo: Las tres ecuaciones extremas de la aproximación cuasiquímica (2.5) y la ecuación del tamaño de celda (2.87). En (2.5) las ζ_1 , ζ_2 y ζ_3 tienen sus expresiones particulares según el tipo de aproximación, tal como se detalla en el cuadro 3.6. En cuanto a la ecuación del tamaño de celda, recordando que los cálculos van a hacerse a $p=0$, las expresiones para cada aproximación vienen dadas en el cuadro 3.5.

Se han resuelto las ecuaciones en los casos siguientes

tes:

- a) Aproximación cuasiquímica, sin huecos ($\bar{\omega}_A = \bar{\omega}_B = 0$, $x=1$), designada como tratamiento V;
- b) Aproximación cuasiquímica, con la expresión exacta esfericalizada del volumen libre; tratamiento VI;
- c) Aproximación cuasiquímica, con la aproximación al volumen libre de Díaz Peña y Lombardero, tratamiento VII; y finalmente
- d) Aproximación cuasiquímica, con la aproximación del pozo rectangular a la expresión del potencial de celda del volumen libre.

Los métodos matemáticos usados han sido los siguientes:

1) En el caso sin huecos, se tiene una sola incógnita $\bar{\omega}$ que se determina de la primera ecuación de (2.5) con la expresión correspondiente de τ_1 tomada del cuadro 3.6 haciendo en la expresión esfericalizada exacta $\bar{\omega}_A = \bar{\omega}_B = 0$ y $x=1$. Esta ecuación se resuelve por el método ya descrito de la "bisección o de Bolzano".

2) En los demás casos se ha usado el método de Pankiewicz⁵², que es un método para la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales parecido al de Newton-Raphson⁵⁰.

A continuación se describe el método de Pankiewicz para la resolución de dos ecuaciones no lineales. Sea el sistema

$$\begin{aligned} f_1(y_1, y_2) &= 0 \\ f_2(y_1, y_2) &= 0 \end{aligned} \quad (5.3)$$

e $Y_0^{(k)} = (y_1^{(k)}, y_2^{(k)})$ se dice que es el vector solución aproximado de (5.3) si

$$\begin{aligned} f_1(Y_0^{(k)}) &< \epsilon \\ f_2(Y_0^{(k)}) &< \epsilon \end{aligned}$$

donde $\epsilon > 0$ es un número dado. Sea $h^{(k)} > 0$ dado. Se construyen los puntos $Y_1^{(k)} = (y_1^{(k)} + h^{(k)}, y_2^{(k)})$ e $Y_2^{(k)} = (y_1^{(k)}, y_2^{(k)} + h^{(k)})$. El método de Newton-Raphson consiste en trazar el plano tangente a la superficie $z = f_1(y_1, y_2)$, en el punto $Y_0^{(k)}$ (aproximación K-ésima), y el plano tangente a la superficie $z = f_2(y_1, y_2)$, en el punto $Y_0^{(k)}$. Luego se cortan dichos planos por el plano $z = 0$. Las rectas de intersección de cada uno de los planos con el plano $z = 0$, se cortarán en un punto (si se cumplen ciertas consideraciones para $f_1(y_1, y_2)$ y $f_2(y_1, y_2)$). Este punto se toma como aproximación K+1-ésima. El inconveniente de este método para su programación en un ordenador electrónico, es la necesidad de definir las funciones derivadas $\partial f_1 / \partial y_1$, $\partial f_1 / \partial y_2$, $\partial f_2 / \partial y_1$, $\partial f_2 / \partial y_2$, que con las dos ecuaciones son 6 subprogramas.

Pankiewicz, en su método, toma aproximaciones de los planos tangentes y en lo demás procede del mismo modo que el método de Newton-Raphson. Los planos que construye son los dos siguientes: 1) el plano que pasa por $f_1(Y_0^{(k)})$, $f_1(Y_1^{(k)})$, $f_1(Y_2^{(k)})$, de ecuación $z = w_1^{(k)}(y_1, y_2)$. 2) El plano que pasa por

$f_2(Y_0^{(k)})$, $f_2(Y_2^{(k)})$, $f_2(Y_2^{(k)})$, de ecuación $z=w_2^{(k)}(y_1, y_2)$.

Entonces contando estos planos por $z=0$ se tiene las rectas

$$\left| \begin{array}{l} z=w_1^{(k)}(y_1, y_2) \\ z=0 \end{array} \right. \quad \left| \begin{array}{l} z=w_2^{(k)}(y_1, y_2) \\ z=0 \end{array} \right.$$

cuya intersección es la aproximación $K+1$ -ésima $Y_0^{(k+1)}$, es decir la solución del sistema lineal

$$\left| \begin{array}{l} w_1^{(k)}(y_1, y_2)=0 \\ w_2^{(k)}(y_1, y_2)=0 \end{array} \right| \quad (5.4)$$

Entonces, a partir de $Y_0^{(k+1)}$ se construyen los puntos

$$\begin{aligned} Y_1^{(k+1)} &= (y_1^{(k+1)} + h^{(k+1)}, y_2^{(k+1)}) \\ Y_2^{(k+1)} &= (y_1^{(k+1)}, y_2^{(k+1)} + h^{(k+1)}) \end{aligned}$$

y se repite el proceso. Se toma $h^{(k+1)}=h^{(k)}$, y, donde $y>0$ es una constante, de modo que la sucesión $\{h^{(k)}\}_{k \rightarrow \infty} \rightarrow 0$.

Si con estos $h^{(k)}$ la sucesión $\{Y^{(k)}\} \rightarrow Y$, se toma Y como vector solución de (5.3).

Pankiewicz, en vez de resolver el sistema (5.4) procede del siguiente modo. Como

$$w_i^{(k)}(y_1, y_2) = f_i(Y_0^{(k)}) + \sum_{j=1}^2 g_{ij}^{(k)}(y_j - y_j^{(k)}), \quad i=1,2$$

donde

$$g_{ij}^{(k)} = (f_i(Y_j^{(k)}) - f_i(Y_0^{(k)})) / h^{(k)}$$

la solución de (5.4) puede ponerse de la forma

$$y_i^{(k+1)} = y_i^{(k)} - \frac{1}{\alpha^{(k)}} \cdot z_i^{(k)} \cdot h^{(k)}, \quad i=1,2$$

donde $z^{(k)} = (z_1^{(k)}, z_2^{(k)})$ es la solución del sistema

$$\begin{aligned} f_1(Y_1^{(k)}) \cdot z_1 + f_2(Y_2^{(k)}) \cdot z_2 &= f_1(Y_0^{(k)}) \\ f_2(Y_1^{(k)}) \cdot z_1 + f_2(Y_2^{(k)}) \cdot z_2 &= f_2(Y_0^{(k)}) \end{aligned} \quad (5.5)$$

y

$$\alpha^{(k)} = 1 - z_1^{(k)} - z_2^{(k)}$$

El programa en FORTRAN IV que se ha usado, se ha tomado de la Biblioteca de programas del C.C.U.M. y es una versión traducida de la "procedure ALGOL nielin", de Comm. of the ACM. Consta de 4 subrutinas.

1) Subrutina NOLIN que realiza el algoritmo descrito utilizando las subrutinas.

2) Subrutina SPINV que invierte la matriz de coeficientes del sistema (5.5).

3) Subrutina PRODMV, que obtiene el vector solución del sistema (5.5) multiplicando la matriz inversa por el vector de términos independientes.

5.1.2.a) Cuasiquímica, caso sin huecos

Como ya se ha dicho, en este caso únicamente hay que determinar una incógnita, $\bar{\omega}$, a partir de la primera ecuación extremal de (2.5) con la expresión de τ_1 tomada del cuadro 3.6 haciendo en la expresión esfericalizada exacta $\bar{\omega}_A = \bar{\omega}_B = 0$ y $x=1$. Se ha resuelto esa ecuación por el método antes apuntado para todo el intervalo de fracciones molares de los cinco sistemas seleccionados a las temperaturas mencionadas, usando las tres series de parámetros moleculares de la tabla 5.1. En la tabla 5.6 se dan los valores hallados de $\bar{\omega}$ en todo el intervalo de fracciones molares para cada una de las series de parámetros, mientras que en la tabla 5.7 se comparan los valores de las series de parámetros entre sí para las mezclas equimoleculares.

A la vista de las tablas se concluye que el número o proporción de contactos binarios $\bar{\omega}$, es inferior al caso de Bragg-Williams sin huecos en el cual $\bar{\omega} = x_A \cdot x_B$.

Las distintas series de parámetros modifican también los valores de $\bar{\omega}$. El número o proporción de contactos binarios es, en general, superior para la serie 2 de parámetros, seguida de la 1 y de la 3, con excepciones.

Tabla 5.6

Cuasiquímica. Caso sin huecos (V) y caso exacto (VI)

Proporción de pares, \bar{w} , para cada serie de parámetros.

Serie 1 de parámetros	N_2+O_2	N_1+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
fracción mo- lar x_A					
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.0898	0.0893	0.0898	0.0873	0.0896
0.2	0.1593	0.1574	0.1590	0.1523	0.1587
0.3	0.2088	0.2054	0.2082	0.1982	0.2079
0.4	0.2384	0.2337	0.2376	0.2259	0.2376
0.5	0.2484	0.2429	0.2474	0.2359	0.2474
0.6	0.2384	0.2330	0.2374	0.2279	0.2379
0.7	0.2088	0.2043	0.2080	0.2012	0.2084
0.8	0.1593	0.1565	0.1588	0.1552	0.1591
0.9	0.0898	0.0888	0.0896	0.0885	0.0898
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Serie 2 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
fracción mo- lar					
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.0898	0.0896	0.0899	0.0882	0.0896
0.2	0.1588	0.1585	0.1599	0.1548	0.1587
0.3	0.2079	0.2074	0.2099	0.2016	0.2077
0.4	0.2374	0.2365	0.2398	0.2298	0.2373
0.5	0.2473	0.2462	0.2498	0.2396	0.2471
0.6	0.2374	0.2363	0.2398	0.2310	0.2374
0.7	0.2080	0.2071	0.2099	0.2035	0.2082
0.8	0.1590	0.1582	0.1599	0.1563	0.1590
0.9	0.0898	0.0895	0.0899	0.0888	0.0896
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 5.6 (continuación)

Serie 3 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
fracción mo- lar x_A					
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.0898	0.0893	0.0898	0.0859	0.0896
0.2	0.1590	0.1577	0.1596	0.1490	0.1587
0.3	0.2084	0.2059	0.2091	0.1935	0.2077
0.4	0.2377	0.2343	0.2388	0.2207	0.2372
0.5	0.2474	0.2435	0.2488	0.2310	0.2473
0.6	0.2376	0.2337	0.2388	0.2238	0.2376
0.7	0.2082	0.2049	0.2091	0.1984	0.2082
0.8	0.1588	0.1568	0.1595	0.1537	0.1590
0.9	0.0896	0.0890	0.0898	0.0880	0.0898
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 5.7

Quasiquímica. Caso sin huecos (V) y caso exacto (VI)
Proporción de pares, \bar{w} , para $x_A=0.5$

Sistema	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Serie de parámetros					
1	0.2484	0.2429	0.2474	0.2359	0.2474
2	0.2473	0.2462	0.2498	0.2396	0.2471
3	0.2474	0.2435	0.2488	0.2310	0.2473

5.1.2.b) Cuasiquímica, con la expresión exacta del volumen libre.

El sistema de ecuaciones a resolver está formado por las tres ecuaciones extramales de la aproximación cuasiquímica (2.5) con las expresiones de τ_1/KT , τ_2/KT y τ_3/KT tomadas del cuadro 3.6 para el volumen libre esfericalizado exacto, siendo la cuarta ecuación la del tamaño de celda a $p=0$, dada en el cuadro 3.5.

Se ha resuelto el sistema por el método de Pankiewicz para diferentes fracciones molares de los cinco sistemas seleccionados a las temperaturas mencionadas, usando las tres series de parámetros moleculares de la tabla 5.1. Se ha encontrado sin embargo que en todos los casos el valor de la fracción de celdas ocupadas, x , es siempre $x > 0,999$, y los de las fracciones de huecos \bar{w}_A y \bar{w}_B , son tales que $10^{-3} > \bar{w}_i > 10^{-4}$, y los de \bar{w} coinciden con los del caso sin huecos. Ante estos resultados de ausencia práctica de huecos, se ha tomado este caso como equivalente, a efectos de cálculo, al caso de sin huecos. Así los valores de \bar{w} son los de las tabla 5.6 y 5.7, tomándose para x el valor 1 y para las fracciones de huecos \bar{w}_A y \bar{w}_B el valor 0.

5.1.2.c) Cuasiquímica, con aproximación de Díaz Peña y Lombardero al volumen libre

El sistema de ecuaciones a resolver es el mismo que en el caso anterior, teniendo en cuenta que ahora las expre-

Tabla 5.8

Cuasiqímica. Aproximación de Díaz Peña y Lombardero (VII)
Parámetros asociados al modelo de celda, $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$, $\bar{\omega}_B$, π .

Serie 1 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
fracción mo- lar					
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.1535	0.1865	0.1180	0.1288	0.1995
	0.1433	0.1726	0.1112	0.1210	0.1841
	0.8465	0.8135	0.8820	0.8712	0.8005
0.25	0.1642	0.1575	0.1657	0.1566	0.1624
	0.1170	0.1381	0.1084	0.1077	0.1256
	0.1337	0.1585	0.1108	0.1164	0.1609
	0.8618	0.8352	0.8836	0.8787	0.8367
0.50	0.2196	0.2095	0.2203	0.2056	0.2185
	0.1088	0.1298	0.1067	0.1000	0.1091
	0.1449	0.1469	0.1094	0.1135	0.1405
	0.8759	0.8542	0.8855	0.8870	0.8671
0.75	0.1657	0.1587	0.1656	0.1618	0.1655
	0.1011	0.1144	0.1051	0.0900	0.0950
	0.1166	0.1368	0.1087	0.1057	0.1228
	0.8889	0.8723	0.8878	0.9009	0.8922
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0939	0.1034	0.1034	0.0829	0.0829
	0.0991	0.1093	0.1093	0.0870	0.0870
	0.9010	0.8906	0.8906	0.9135	0.9135

Tabla 5.8 (continuación)

Serie 2 de parámetros	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
fracción mo- lar					
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.1294	0.1555	0.1076	0.1262	0.1651
	0.1216	0.1415	0.1017	0.1187	0.1537
	0.8706	0.8445	0.8924	0.8728	0.8349
0.25	0.1663	0.1619	0.1670	0.1614	0.1650
	0.1032	0.1236	0.1010	0.0988	0.1086
	0.1153	0.1371	0.1017	0.1120	0.1372
	0.8809	0.8572	0.8925	0.8848	0.8612
0.50	0.2117	0.2157	0.2244	0.2118	0.2212
	0.0972	0.1159	0.1016	0.0916	0.0960
	0.1094	0.1299	0.1017	0.1073	0.1222
	0.8907	0.8692	0.8926	0.8950	0.8843
0.75	0.1671	0.1629	0.1683	0.1627	0.1673
	0.0915	0.1085	0.1015	0.0831	0.0850
	0.1039	0.1232	0.1017	0.1008	0.1087
	0.9002	0.8809	0.8927	0.9079	0.9043
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0860	0.1014	0.1014	0.0751	0.0751
	0.0903	0.1071	0.1071	0.0786	0.0786
	0.9096	0.8928	0.8928	0.9213	0.9213

Tabla 5.8 (continuación)

Serie 3 de parámetros fracción mo- lar	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.1487	0.1803	0.1222	0.1326	0.1953
	0.1890	0.1672	0.1151	0.1245	0.1804
	0.8513	0.8197	0.8778	0.8674	0.8047
0.25	0.1638	0.1579	0.1656	0.1508	0.1621
	0.1175	0.1375	0.1128	0.1145	0.1258
	0.1372	0.1553	0.1147	0.1223	0.1588
	0.8638	0.8380	0.8798	0.8736	0.8384
0.50	0.2186	0.2101	0.2201	0.1986	0.2180
	0.1103	0.1265	0.1107	0.1044	0.1100
	0.1240	0.1453	0.1126	0.1183	0.1398
	0.8755	0.8547	0.8820	0.8819	0.8670
0.75	0.1650	0.1590	0.1656	0.1560	0.1651
	0.1036	0.1163	0.1082	0.0940	0.0963
	0.1172	0.1364	0.1117	0.1127	0.1231
	0.8867	0.8709	0.8844	0.8958	0.8911
1.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0971	0.1062	0.1062	0.0845	0.0845
	0.1024	0.1124	0.1124	0.0888	0.0888
	0.8975	0.8875	0.8875	0.9112	0.9112

Tabla 5.9

Cuasiqímica. Aproximación de Díaz Peña y Lombardero (VII)
Parámetros asociados al modelo de celda, $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$, $\bar{\omega}_B$ y \mathbf{x} , para $x_A=0.5$

Sistema	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Serie de parámetros					
1	0.2196	0.2095	0.2203	0.2056	0.2185
	0.1088	0.1298	0.1067	0.1000	0.1091
	0.1449	0.1469	0.1094	0.1135	0.1405
	0.8759	0.8542	0.8855	0.8870	0.8671
2	0.2117	0.2157	0.2244	0.2118	0.2212
	0.0972	0.1159	0.1016	0.0916	0.0960
	0.1094	0.1299	0.1017	0.1073	0.1222
	0.8907	0.8692	0.8926	0.8950	0.8843
3	0.2186	0.2101	0.2201	0.1986	0.2180
	0.1103	0.1265	0.1107	0.1044	0.1100
	0.1240	0.1453	0.1126	0.1183	0.1398
	0.8755	0.8547	0.8820	0.8819	0.8670

siones de las funciones τ_1/kT , τ_2/kT y τ_3/kT son las del cuadro 3.6 correspondientes a esta aproximación; la ecuación del tamaño de celda es la correspondiente del cuadro 3.5.

Mediante el método de Pankiewicz se ha resuelto el sistema para diferentes fracciones molares de los cinco sistemas seleccionados a las temperaturas mencionadas, usando, como siempre, las tres series de parámetros. En las tablas 5.8 y 5.9 se dan los valores de $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_A$, $\bar{\omega}_B$ y x . A la vista de los mismos se deduce:

1) El valor de $\bar{\omega}$ es inferior al de los casos sin huecos y exacto.

2) Los valores de $\bar{\omega}_A$ y $\bar{\omega}_B$ son diferentes entre sí, lo cual no ocurre en la aproximación de Bragg-Williams, donde $\bar{\omega}_A = \bar{\omega}_B = 1-x$. Dichos valores disminuyen desde $x_A=0$ (donde sólo existe el componente más volátil) a $x_A=1$ (donde el que queda es el menos volátil).

3) Los valores de x son inferiores a los del caso Bragg-Williams en esta misma aproximación al volumen libre, y están más de acuerdo con los que se obtienen por determinación experimental de la función de distribución radial⁵.

4) Comparando las series de parámetros, la que da, en general, menor proporción de pares, más huecos (valores mayores de $\bar{\omega}_A$ y $\bar{\omega}_B$) y menor x , es la serie 3, seguido de cerca por la 1, y más lejos por la 2.

5.2.- Resultados numéricos de las funciones de exceso y comparación con la experiencia.

Una vez obtenidos los valores de los parámetros asociados al modelo de celda en cada aproximación estudiada, resta únicamente sustituir estos valores en las expresiones correspondientes de las funciones de exceso que se detallan en el capítulo IV, para hallar los valores numéricos de éstas, y poder compararlos con los experimentales con el fin de probar la bondad de estas teorías.

5.2.1. Valores experimentales de las funciones de exceso

En la bibliografía⁵³⁻⁶² existen datos experimentales bastante precisos de las funciones de exceso de estos cinco sistemas, así como ecuaciones empíricas del tipo¹²

$$Y^E = x_B(1-x_B) \cdot \{C_0 + C_1(2x_B-1) + C_2(2x_B-1)^2\}$$

con

$$Y^E = H^E/NKT, G^E/NKT, V^E/N \quad (5.6)$$

que ajustan los datos experimentales con errores inferiores al 4 ó 5% (del orden de los experimentales). Los valores que aquí se usan en este trabajo como "valores experimentales" son calculados de esas ecuaciones y cuyos coeficientes C_0 , C_1 y C_2 , tomados de la referencia 12, se dan en la tabla 5.10.

Tabla 5.10

Valores de los coeficientes C_0, C_1, C_2

Sistema		N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Coeficientes						
H^E/NKT	C_0	0,275	0,2897	0,3430	0,546	0,561
	C_1	0,065	-0,0774	0,0450	-0,027	0,039
	C_2	0,130	0,0	0,0	0,0	0,0
G^E/NKT	C_0	0,262	0,1970	0,2126	0,395	0,619
	C_1	0,026	0,0099	0,0010	-0,037	-0,022
	C_2	0,026	-0,0020	0,0017	0,0	0,0
V^E/N	C_0	-0,84	-0,7191	0,05442	0,72	-1,33
	C_1	0,44	0,0025	-0,0011	-0,17	0,35
	C_2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

5.2.2. Resultados numéricos de las funciones de exceso

Tomando del capítulo IV las expresiones de las funciones de exceso en cada caso tratado, se han hallado los valores numéricos de éstas en todo el rango de fracciones molares para los cinco sistemas señalados.

En las tablas 5.11, 5.12 y 5.13 se dan los valores de las funciones de exceso: H^E , G^E y V^E respectivamente obtenidas para cada aproximación y a fracción molar 0.5. Cada tabla está dividida en tres partes o subtablas, una para cada serie de parámetros.

Tabla 5.11
ENTALPIA DE EXCESO $H^E/J.mol^{-1}$
Parámetros de Hirschfelder

Sistema	Exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	44	28	27	30	28	28	24
N_2+A	51	157	152	154	156	156	167
O_2+A	60	56	56	53	56	56	56
$A+CH_4$	103	301	297	287	300	300	294
$CO+CH_4$	106	44	33	50	43	43	22

Parámetros de Bellemans

Sistema	Exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	44	47	46	46	47	47	45
N_2+A	51	82	80	80	82	82	79
O_2+A	60	4	4	4	4	4	4
$A+CH_4$	103	211	208	209	209	209	206
$CO+CH_4$	106	42	39	40	40	40	30

Parámetros de Díaz Peña

Sistema	Exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	44	46	44	46	45	45	43
N_2+A	51	143	139	140	142	142	138
O_2+A	60	25	26	25	26	26	29
$A+CH_4$	103	407	401	388	405	405	399
$CO+CH_4$	106	51	43	58	50	50	35

Tabla 5.12
ENERGIA GIBBS DE EXCESO $G^E/\text{J.mol}^{-1}$
Parámetros de Hirschfelder

Sistema	exp	II	III	IV	V	VI	VII
$\text{N}_2 + \text{O}_2$	42	40	36	37	39	39	34
$\text{N}_2 + \text{A}$	34	132	125	151	131	131	125
$\text{O}_2 + \text{A}$	37	39	39	47	39	39	38
$\text{A} + \text{CH}_4$	75	226	220	255	232	232	285
$\text{CO} + \text{CH}_4$	117	111	93	89	119	119	90

Parámetros de Bellemans

Sistema	exp	II	III	IV	V	VI	VII
$\text{N}_2 + \text{O}_2$	42	48	45	48	47	47	44
$\text{N}_2 + \text{A}$	34	71	67	78	70	70	66
$\text{O}_2 + \text{A}$	37	3	3	3	4	4	2
$\text{A} + \text{CH}_4$	75	176	170	186	178	178	217
$\text{CO} + \text{CH}_4$	117	96	85	74	95	95	73

Parámetros de Díaz Peña

Sistema	exp	II	III	IV	V	VI	VII
$\text{N}_2 + \text{O}_2$	42	46	41	48	47	47	39
$\text{N}_2 + \text{A}$	34	116	111	135	117	117	109
$\text{O}_2 + \text{A}$	37	19	18	22	18	18	18
$\text{A} + \text{CH}_4$	75	295	290	341	305	305	360
$\text{CO} + \text{CH}_4$	117	109	91	90	106	106	79

Tabla 5.13
VOLUMEN DE EXCESO $V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
Parámetros de Hirschfelder

Sistema	exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	-0,210	-0,270	-0,274	-0,274	-0,260	-0,269	-0,288
N_2+A	-0,180	-0,174	-0,179	-0,179	-0,161	-0,161	-0,199
O_2+A	0,136	0,127	0,127	0,127	0,128	0,128	0,126
$\text{A}+\text{CH}_4$	0,180	0,936	0,936	0,936	0,944	0,944	0,959
$\text{CO}+\text{CH}_4$	-0,332	-0,877	-0,979	-0,979	-0,871	0,871	-1,009

Parámetros de Bellemans

Sistema	exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	-0,210	-0,103	-0,103	-0,103	-0,101	-0,101	-0,112
N_2+A	-0,180	-0,070	-0,070	-0,070	-0,067	-0,067	-0,084
O_2+A	0,136	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
$\text{A}+\text{CH}_4$	0,180	0,524	0,524	0,524	0,530	0,530	0,544
$\text{CO}+\text{CH}_4$	-0,332	-0,460	-0,460	-0,460	-0,456	-0,456	-0,456

Parámetros de Díaz Peña

Sistema	exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	-0,210	-0,151	-0,151	-0,151	-0,150	-0,150	-0,164
N_2+A	-0,180	-0,086	-0,086	-0,086	-0,076	-0,076	-0,109
O_2+A	0,136	0,049	0,048	0,048	0,049	0,049	0,048
$\text{A}+\text{CH}_4$	0,180	1,381	1,381	1,381	1,394	1,394	1,412
$\text{CO}+\text{CH}_4$	-0,332	-0,715	-0,716	-0,716	-0,709	-0,709	-0,733

A la vista de estas tablas se deduce:

1) Dentro de cada subtabla, que da valores de las funciones de exceso para una serie fija de parámetros, los valores obtenidos para cada sistema en las diferentes aproximaciones son muy parecidos.

2) Dichos valores no siempre están próximos a los experimentales, sino solamente en algunos casos y para diferentes subtablas; es decir, precisando esto último,

3) Hay grandes diferencias en los valores de las funciones de exceso según la serie de parámetros usada.

Todas estas ideas van a discutirse en los apartados siguientes.

5.2.2.a) Influencia de variaciones de los parámetros moleculares en las funciones de exceso.

Las diferencias que se alcanzan en los valores de las funciones de exceso calculadas con unos y otros parámetros, llegan a veces a ser mayores del 100%. En las tablas 5.14, 5.15 y 5.16 se comparan los valores de H^E , G^E y V^E para las tres series de parámetros en las aproximaciones de Bragg-Williams con aproximación de Díaz Peña y Lombardero (III) y cuasiquímica en esa misma aproximación al volumen libre (VII).

Tabla 5.14
ENTALPIA DE EXCESO $H^E/J.mol^{-1}$
Tratamiento III

Sistema					
Grupo pa- ramétros.	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Bellemans	46	80	4	208	39
Hirschfelder	27	152	56	297	33
Día Peña	44	139	26	401	43

ENTALPIA DE EXCESO $H^E/J.mol^{-1}$

Tratamiento VII

Sistema					
Grupo pa- rámetros.	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Bellemans	45	79	4	206	30
Hirschfelder	24	167	56	294	22
Díaz Peña	43	138	29	399	35

Tabla 5.15
ENERGIA GIBBS DE EXCESO $G^E/\text{J.mol}^{-1}$

Tratamiento III

Sistema	$\text{N}_2 + \text{O}_2$	$\text{N}_2 + \text{A}$	$\text{O}_2 + \text{A}$	$\text{A} + \text{CH}_4$	$\text{CO} + \text{CH}_4$
Parámetros					
Bellemans	45	67	3	170	85
Hirschfelder	36	125	39	220	93
Díaz Peña	41	111	18	290	91

ENERGIA GIBBS DE EXCESO

Tratamiento VII

Sistema	$\text{N}_2 + \text{O}_2$	$\text{N}_2 + \text{A}$	$\text{O}_2 + \text{A}$	$\text{A} + \text{CH}_4$	$\text{CO} + \text{CH}_4$
Parámetros					
Bellamans	44	66	2	217	73
Hirschfelder	34	58	38	285	90
Díaz Peña	39	109	18	360	79

Tabla 5.16
VOLUMEN DE EXCESO $V^E/\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}$

Tratamiento III

Sistema	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Parámetros					
Bellemans	-0,103	-0,070	0,010	0,524	-0,450
Hirschfelder	-0,274	-0,179	0,127	0,936	-0,979
Díaz Peña	-0,151	-0,086	0,048	1,381	-0,716

Tratamiento VII

Sistema	N_2+O_2	N_2+A	O_2+A	$A+CH_4$	$CO+CH_4$
Parámetros					
Bellemans	-0,112	-0,084	0,010	0,544	-0,465
Hirschfelder	-0,288	-0,199	0,126	0,959	-1,009
Díaz Peña	-0,164	-0,109	0,048	1,412	-0,733

Las diferencias que se observan confirman una vez más^{12,25} que la incertidumbre experimental en el conocimiento de parámetros moleculares influye grandemente en los valores de las funciones de exceso y más aún que esta situación plantea serias dificultades a la hora de establecer comparaciones entre teoría y experiencia, pues resulta difícil decidir si las discrepancias con la experiencia son debidas a defectos de las propias teorías o a errores en los parámetros moleculares.

En las figuras de la 5.1 a la 5.5 inclusive se ven estas discrepancias de las tres series de parámetros para cada una de los cinco sistemas estudiados, en una de las aproximaciones, o bien la III o bien la VII. En las tablas de la 5.17 a la 5.21 inclusive se dan los valores numéricos de las funciones de exceso en todo el intervalo de fracciones molares; estas tablas son correlativas a las figuras anteriores.

Con el fin de separar, siquiera sea parcialmente, los errores de parámetros de los defectos debidos a las propias teorías y poder discutir la validez de estas, y puesto que no puede concluirse qué tipo de parámetros son las mejores, se ha hecho lo siguiente: Mediante un estudio de las desviaciones entre teoría y experiencia para las tres series de parámetros, y viendo los casos en que esas desviaciones se hacen mínimas para H^E y G^E , se ha encontrado que cada uno de los cinco sistemas estudiados se acomoda mejor a una determinada serie de parámetros para todas y cada una de las

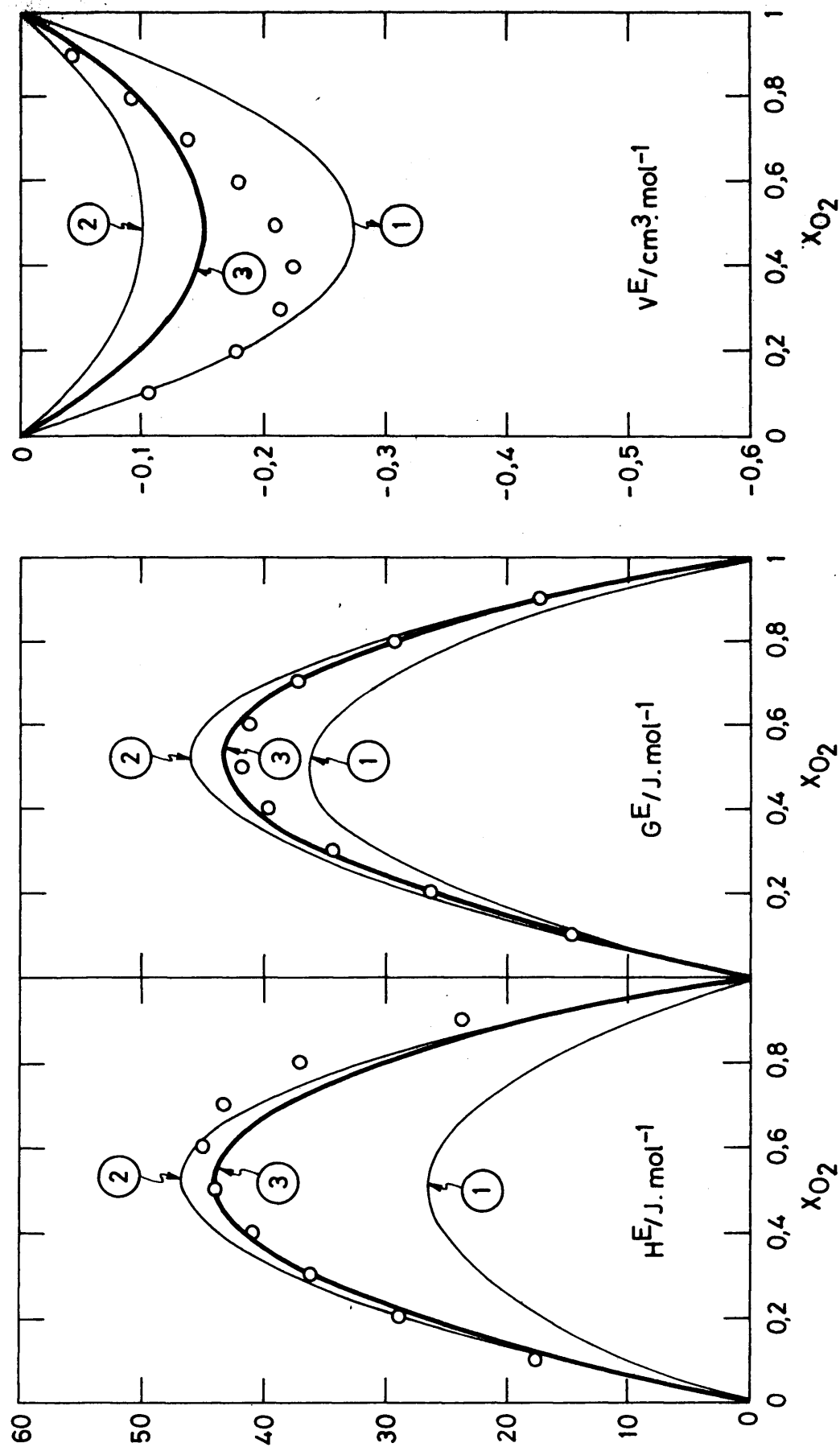


Figura 5.1.-Sistema $N_2 + O_2$. Bragg-Williams aproximación (III) Influencia de los parámetros moleculares.

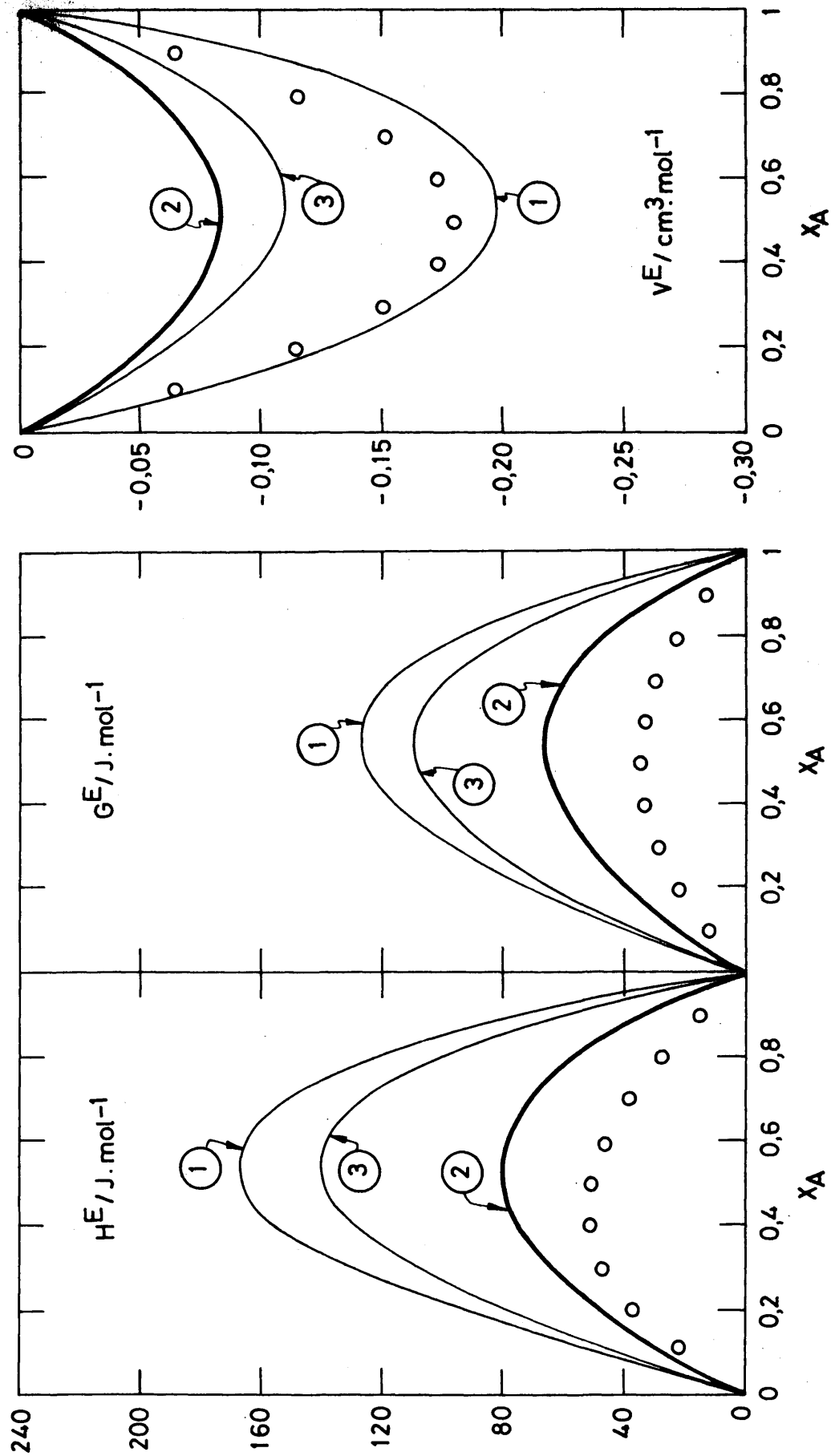


Figura 5.2. - Sistema $\text{N}_2 + \text{A}$. Cuasiqímica aproximación (VII). Influencia de los parámetros moleculares

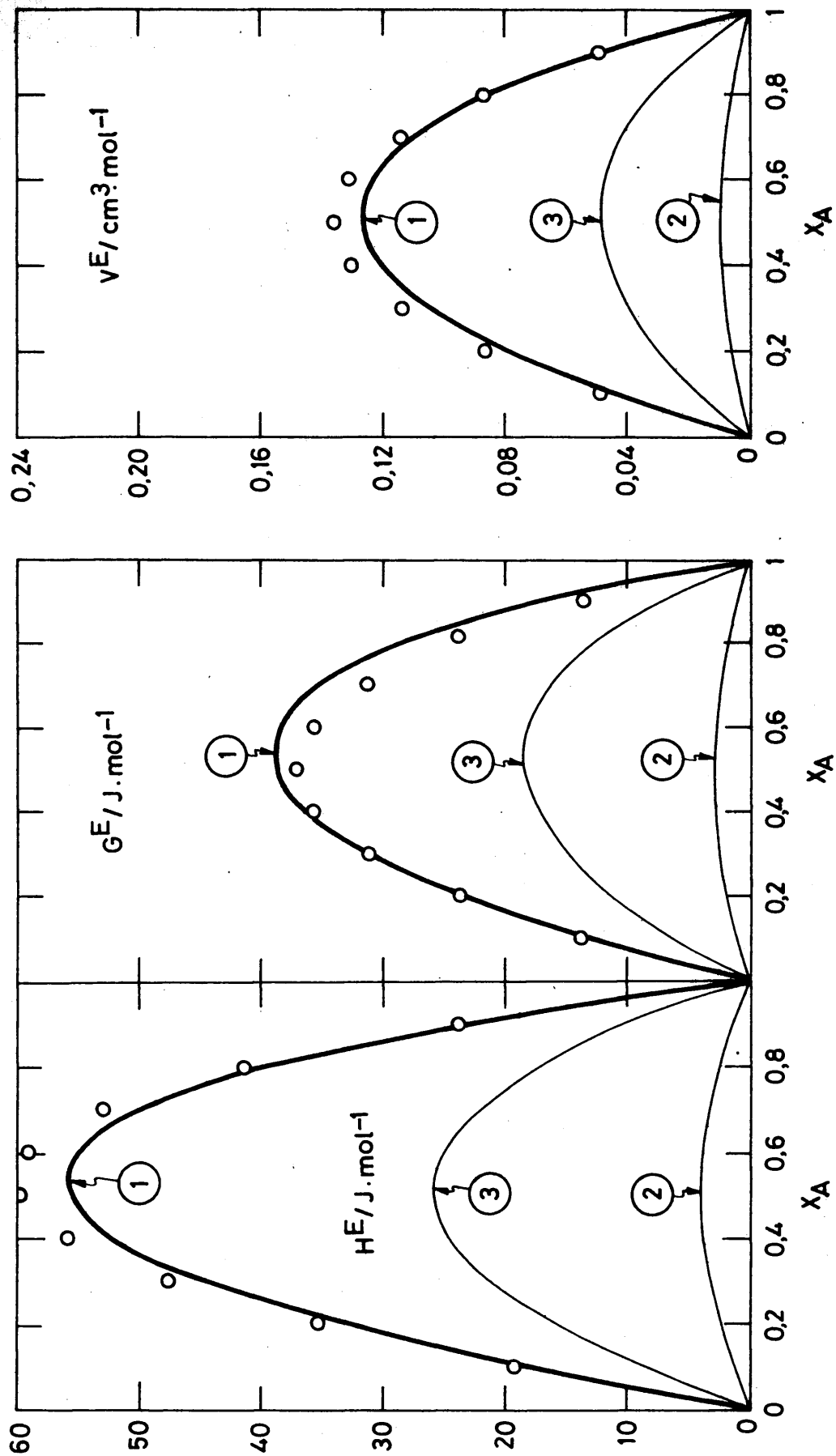


Figura 5.3.- Sistema $\text{O}_2 \cdot \text{A}$. Bragg-Williams aproximación (III). Influencia de los parámetros moleculares

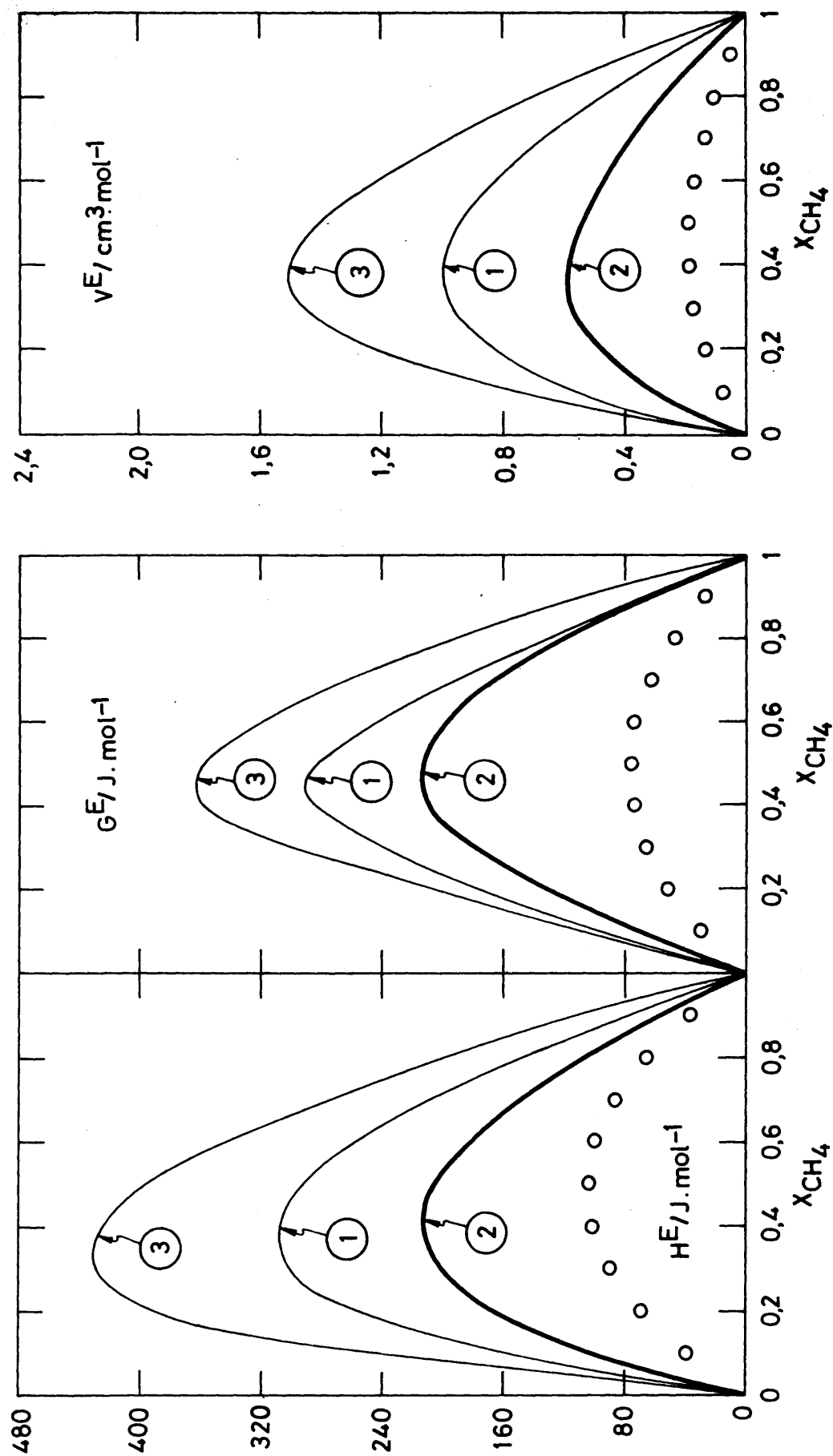


Figura 5.4.—Sistema $\text{A} + \text{CH}_4$. Cuasiquímica aproximación (VII). Influencia de los parámetros moleculares

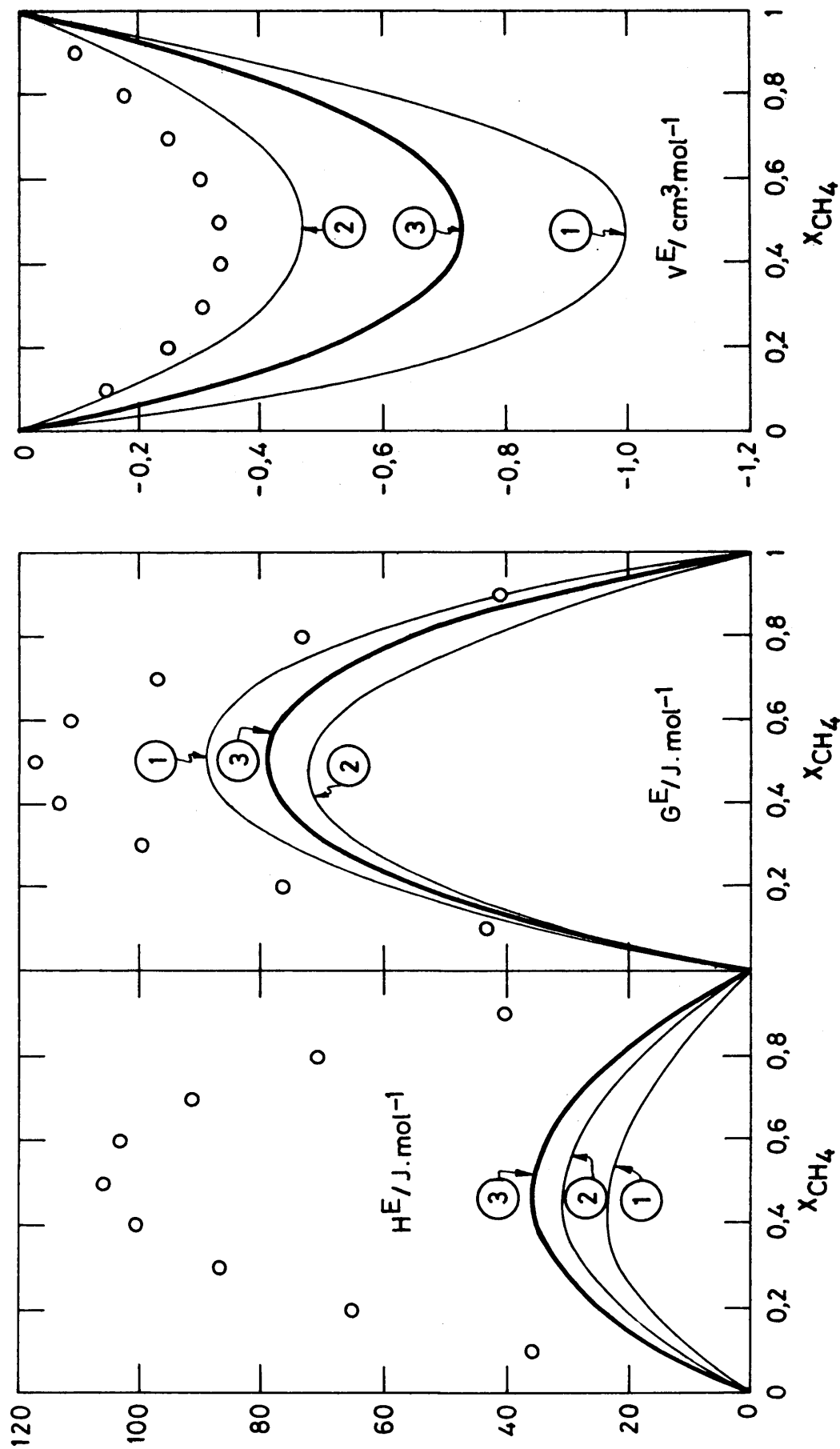


Figura 5.5.-Sistema $\text{CO} + \text{CH}_4$. Cuasiquímica aproximación (VII). Influencia de los parámetros moleculares.

Tabla 5.17

Sistema N_2+O_2 . Bragg-Williams Aproximación (III).

Parámetros de Díaz Peña

N_2+O_2 fracción molar	H^E Exp	H^E Teor	G^E Exp	G^E Teor	v^E Exp	v^E Teor
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	17,64	14,77	14,86	14,42	-0,107	-0,055
0,2	28,97	26,75	26,20	26,20	-0,177	-0,097
0,3	36,27	35,73	34,39	35,01	-0,213	-0,145
0,4	41,06	41,57	39,62	40,76	-0,223	-0,145
0,5	44,01	44,12	41,93	43,33	-0,210	-0,151
0,6	45,05	43,16	41,21	42,43	-0,180	-0,145
0,7	43,26	38,51	37,18	37,94	-0,139	-0,127
0,8	36,93	29,92	29,39	29,49	-0,092	-0,097
0,9	23,64	17,18	17,25	16,94	-0,044	-0,054
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Sistema N_2+O_2 . Cuasiquímica. Aproximación (VII)

Parámetros de Díaz Peña

N_2+O_2 fracción molar	H^E Exp	H^E Teor	G^E Exp	G^E Teor	v^E Exp	v^E Teor
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	33,01	31,06	30,67	28,32	-0,199	-0,124
0,50	44,01	42,86	41,93	38,72	-0,210	-0,164
0,75	40,81	33,40	33,79	30,24	-0,116	-0,123
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 5.18

Sistema O_2+A . Bragg-Williams. Aproximación (III)

Parámetros de Hirschfelder

O_2+A	H^E	H^E	G^E	G^E	v^E	v^E
fracción molar	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	19,30	17,59	13,38	12,21	0,049	0,043
0,2	35,31	32,25	23,76	22,43	0,087	0,078
0,3	47,67	43,68	31,16	30,41	0,114	0,104
0,4	55,98	51,58	35,61	36,02	0,131	0,120
0,5	59,89	55,54	37,12	38,85	0,136	0,127
0,6	59,00	55,17	35,68	38,68	0,131	0,124
0,7	52,95	50,00	31,28	35,14	0,114	0,110
0,8	41,35	39,49	23,89	27,81	0,087	0,085
0,9	23,82	23,06	13,48	16,32	0,049	0,049
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Sistema O_2+A . Cuasiquímica. Aproximación VII)

Parámetros de Hirschfelder

O_2+A	H^E	H^E	G^E	G^E	v^E	v^E
fracción molar	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	41,97	42,06	27,84	25,26	0,102	0,091
0,50	59,89	56,23	37,12	38,34	0,136	0,126
0,75	47,86	45,87	27,83	31,59	0,102	0,097
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 5.19

Sistema N_2+A . Cuasiquímica. Aproximación (VII)

Parámetros de Bellemans

N_2+A	H^E	H^E	G^E	G^E	v^E	v^E
fracción molar	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	43,00	55,69	25,08	46,05	-0,135	-0,061
0,50	50,58	78,68	34,40	65,70	-0,180	-0,084
0,75	32,87	62,89	26,38	52,96	-0,135	-0,066
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 5.20

Sistema $A+CH_4$. Cuasiquímica. Aproximación (VII)

Parámetros de Bellemans

$A+CH_4$	H^E	H^E	G^E	G^E	v^E	v^E
fracción molar	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	79,37	191,63	58,66	148,17	0,151	0,527
0,50	103,28	205,95	74,71	216,81	0,180	0,544
0,75	75,54	128,67	53,41	144,39	0,119	0,317
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 5.21

Sistema $CO+CH_4$. Cuasiquímica. Aproximación (VII)

Parámetros de Díaz Peña

$CO+CH_4$	H^E	H^E	G^E	G^E	v^E	v^E
fracción molar	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	76,82	29,75	89,37	62,82	-0,282	-0,586
0,50	106,11	35,43	117,08	78,93	-0,332	-0,733
0,75	82,35	25,21	86,25	47,36	-0,217	-0,518
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

aproximaciones teóricas estudiadas. Concretamente para los sistemas N_2+O_2 y $CO+CH_4$ los parámetros más adecuados son los de Díaz Peña, para N_2+A y $A+CH_4$ los de Bellemans y col. y para el O_2+A los de Hirschfelder y col.

En las tablas 5.22, 5.23 y 5.24 se recogen los mejores valores que da la teoría para H^E , G^E y V^E respectivamente, usando en cada caso los parámetros más adecuados. Estas tablas servirán de base de discusión respecto a la validez de las teorías desarrolladas.

5.2.2.b) Influencia del tipo de aproximación al orden- -desorden

Una de las finalidades más importantes de este trabajo es estudiar precisamente el influjo en los resultados del tipo de aproximación al cálculo del factor combinatorial. Para ello deben compararse los resultados obtenidos por Díaz Peña, Lombardero y Sainz²⁵ en la aproximación Bragg-Williams sin huecos (tratamiento I, que es coincidente en el caso exacto, tratamiento II) con los obtenidos aquí para la aproximación cuasiquímica sin huecos (tratamiento V; coincidente también con el exacto, tratamiento VI). De esta comparación resulta lo siguiente:

1) Los valores que se obtienen son diferentes en ambos casos, pero muy próximos entre sí como puede verse en las tablas 5.22, 5.23 y 5.24, donde las diferencias no superan

Tabla 5.22
ENTALPIA DE EXCESO $H^E/J.mol^{-1}$

Sistema	Grupo de parámetros	Exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	3	44	46	44	46	45	45	43
N_2+A	2	51	82	80	80	82	82	79
O_2+A	1	60	56	56	53	56	56	56
$A+CH_4$	2	103	211	208	202	209	209	206
$CO+CH_4$	3	106	51	43	58	50	50	35

Tabla 5.23
ENERGIA GIBBS DE EXCESO $G^E/J.mol^{-1}$

Sistema	Grupo de parámetros	Exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	3	42	46	41	48	47	47	39
N_2+A	2	34	71	67	78	70	70	66
O_2+A	1	37	39	39	47	39	39	38
$A+CH_4$	2	75	176	170	186	178	178	217
$CO+CH_4$	3	117	109	91	90	106	106	79

Tabla 5.24

VOLUMEN DE EXCESO $V^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$

Sistema	Grupo de parámetros	Exp	II	III	IV	V	VI	VII
N_2+O_2	3	-0,210	-0,151	-0,151	-0,151	-0,150	-0,150	-0,164
N_2+A	2	-0,180	-0,070	-0,070	-0,070	-0,067	-0,067	-0,084
O_2+A	1	0,136	0,127	0,127	0,127	0,128	0,128	0,126
$\text{A}+\text{CH}_4$	2	0,180	0,524	0,524	0,524	0,530	0,530	0,544
$\text{CO}+\text{CH}_4$	3	-0,332	-0,715	-0,716	-0,716	-0,709	-0,709	-0,733

el 2% a fracción molar 0.5.

2) No siempre la aproximación cuasiquímica mejora los resultados de la de Bragg-Williams, sino que varía según la serie de parámetros y según la propiedad de que se trate. En las figuras de la 5.6 a la 5.10 inclusive, pueden apreciarse estos resultados.

5.2.2.c) Influencia de la aproximación al volumen libre (o influencia del número de huecos)

En este apartado se estudia el efecto que sobre las funciones de exceso tiene la aproximación al volumen libre de Díaz Peña y Lombardero, tanto en el caso de Bragg-Williams como en la cuasiquímica. Se ha elegido esa aproximación al volumen libre por ser la que da mejores resultados en el caso de líquidos puros.

En las tablas 5.25, 5.26 y 5.27 se dan los resultados para cada función de exceso en los diferentes tratamientos en todo el rango de fracciones molares. En las figuras, de la 5.6 a la 5.10 inclusive, pueden apreciarse también los resultados.

A la vista de los mismos, se deduce:

1) La aproximación al volumen libre mejora los resultados comparándolos con los del exacto, excepto para el caso del

Tabla 5.25
ENTALPIA DE EXCESO

N_2+O_2	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	17,64	15,36	14,77	15,69	15,26
0,2	28,97	27,75	26,75	28,18	27,57
0,3	36,27	37,05	35,73	37,36	36,79
0,4	41,06	43,10	41,57	43,20	42,77
0,5	44,01	45,70	44,12	45,57	45,34
0,6	45,05	44,64	43,16	44,32	44,33
0,7	43,26	39,84	38,51	39,31	39,52
0,8	36,96	30,92	29,92	30,37	30,70
0,9	23,64	17,76	17,18	17,34	17,62
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

N_2+A	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	22,10		25,59	26,28	26,24
0,2	37,56		46,77	47,77	47,94
0,3	47,03		63,15	64,19	64,70
0,4	51,16		74,28	75,15	76,08
0,5	50,58	84	79,69	80,28	81,61
0,6	45,96		68,85	79,12	80,73
0,7	37,95		71,19	71,12	72,87
0,8	27,18		56,01	55,75	57,32
0,9	14,32		32,56	32,27	33,34
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 5.25 (continuación)

ENTALPIA DE EXCESO

$O_2 + A$	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	19,30	56	17,59	16,87	17,84
0,2	35,31		32,25	30,94	32,72
0,3	47,67		43,68	41,94	44,33
0,4	55,98		51,58	49,49	52,35
0,5	59,89		55,54	53,30	56,38
0,6	59,00		55,17	52,95	56,01
0,7	52,95		50,00	47,99	50,76
0,8	41,35		39,48	37,92	40,10
0,9	23,82		23,06	22,13	23,41
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

$A + CH_4$	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	211	0,0	0,0	0,0
0,1	38,65		104,88	101,90	105,68
0,2	68,06		169,84	165,04	170,88
0,3	88,47		204,47	198,56	205,53
0,4	100,13		215,67	209,16	216,68
0,5	103,28		208,41	201,77	209,39
0,6	98,16		186,47	180,11	187,36
0,7	85,04		152,71	147,11	153,45
0,8	64,14		109,33	104,98	109,83
0,9	35,71		57,95	55,47	58,23
1,0	0,0		0,0	0,0	0,0

Tabla 5.25 (continuación)
ENTALPIA DE EXCESO

CO+CH ₄					
fracción molar	Exp	II	III	IV	V-VI
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	36,08	21,92	18,11	28,03	21,61
0,2	65,08	37,28	30,81	46,00	36,51
0,3	86,66	46,89	38,83	56,06	45,68
0,4	100,45	51,40	42,73	59,72	49,92
0,5	106,11	51,41	42,92	58,21	49,86
0,6	103,29	47,48	39,86	52,48	46,00
0,7	91,61	40,01	33,82	43,27	38,77
0,8	70,75	29,41	25,02	31,16	28,54
0,9	40,33	15,99	13,72	16,61	15,56
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 5.26
ENERGIA GIBBS DE EXCESO

N_2+O_2	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	14,86	15,51	14,42	16,72	12,58
0,2	26,20	28,08	26,20	29,92	28,94
0,3	34,39	37,54	35,01	39,56	36,94
0,4	39,62	43,72	40,76	45,59	43,45
0,5	41,93	46,43	43,33	47,93	47,20
0,6	41,21	45,45	42,43	46,49	46,14
0,7	37,18	40,57	37,94	41,13	39,39
0,8	29,39	31,54	29,49	31,71	33,05
0,9	17,25	18,12	16,94	18,07	19,40
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

N_2+A	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	71	0,0	0,0	0,0
0,1	11,80		21,41	25,91	19,98
0,2	21,27		39,24	46,97	42,04
0,3	28,27		53,12	62,96	55,83
0,4	32,68		62,65	73,57	66,54
0,5	34,40		67,37	78,45	69,65
0,6	33,34		66,85	77,19	69,34
0,7	29,43		60,55	69,31	62,15
0,8	22,60		47,80	54,25	50,23
0,9	12,80		27,90	31,39	27,17
1,0	0,0		0,0	0,0	0,0

Tabla 5.26 (continuación)
ENERGIA GIBBS DE EXCESO

O ₂ +A	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	39	0,0	0,0	0,0
0,1	13,38		12,21	14,67	9,39
0,2	23,76		22,43	26,94	23,79
0,3	31,16		30,41	36,54	32,19
0,4	35,61		36,02	43,18	38,08
0,5	37,12		38,85	46,56	38,77
0,6	35,68		38,68	46,31	38,25
0,7	31,28		35,44	42,02	34,90
0,8	23,89		27,81	33,23	27,38
0,9	13,48		16,32	19,42	16,15
1,0	0,0		0,0	0,0	0,0

A+CH ₄	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	176	0,0	0,0	0,0
0,1	28,91		78,91	91,76	78,75
0,2	50,51		130,39	149,61	133,41
0,3	65,11		160,26	181,21	166,21
0,4	73,07		172,63	192,09	181,05
0,5	74,71		170,26	186,44	178,46
0,6	70,38		155,41	167,42	161,96
0,7	60,41		129,78	137,52	134,20
0,8	45,13		94,79	98,67	99,88
0,9	24,88		51,14	52,42	56,49
1,0	0,0		0,0	0,0	0,0

Tabla 5.26 (continuación)
ENERGIA GIBBS DE EXCESO

CO+CH ₄	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	43,35	41,91	35,19	42,17	37,75
0,2	76,53	73,20	61,37	69,69	70,78
0,3	99,75	94,40	79,18	85,50	93,71
0,4	113,20	106,03	89,15	91,78	104,25
0,5	117,08	108,58	91,38	90,15	105,58
0,6	11,60	102,50	86,53	81,90	100,41
0,7	96,95	88,23	74,71	68,04	87,26
0,8	73,34	66,16	56,12	49,36	66,08
0,9	40,95	36,64	31,23	26,51	33,06
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 5.27
VOLUMEN DE EXCESO

N_2+O_2	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	-0,197	-0,055	-0,055	-0,054	-0,054
0,2	-0,177	-0,097	-0,097	-0,097	-0,096
0,3	-0,213	-0,127	-0,127	-0,127	-0,126
0,4	-0,223	-0,145	-0,145	-0,145	-0,144
0,5	-0,210	-0,151	-0,151	-0,151	-0,150
0,6	-0,180	-0,145	-0,145	-0,145	-0,144
0,7	-0,139	-0,127	-0,127	-0,127	-0,126
0,8	-0,092	-0,097	-0,097	-0,097	-0,096
0,9	0,044	-0,054	-0,054	-0,055	-0,054
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

N_2+A	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
0,1	-0,065		-0,024	-0,024	-0,023
0,2	-0,115		-0,043	-0,043	-0,042
0,3	-0,151		-0,057	-0,057	-0,055
0,4	-0,173		-0,066	-0,066	-0,064
0,5	-0,180	-0,070	-0,070	-0,070	-0,067
0,6	-0,172		-0,069	-0,069	-0,066
0,7	-0,151		-0,061	-0,061	-0,059
0,8	-0,115		-0,047	-0,047	-0,046
0,9	-0,065		-0,027	-0,027	-0,027
1,0	0,0		0,0	0,0	0,0

Tabla 5.27 (continuación)
VOLUMEN DE EXCESO

O ₂ +A	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	0,127	0,0	0,0	0,0
0,1	0,049		0,043	0,043	0,043
0,2	0,087		0,078	0,078	0,078
0,3	0,114		0,104	0,104	0,104
0,4	0,131		0,120	0,120	0,121
0,5	0,136		0,127	0,127	0,128
0,6	0,131		0,124	0,124	0,124
0,7	0,114		0,110	0,110	0,110
0,8	0,087		0,085	0,085	0,085
0,9	0,049		0,049	0,049	0,049
1,0	0,0		0,0	0,0	0,0

A+CH ₄	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
1,0	0,0	0,524	0,0	0,0	0,0
0,1	0,077		0,290	0,290	0,291
0,2	0,132		0,462	0,462	0,464
0,3	0,165		0,544	0,544	0,547
0,4	0,181		0,558	0,558	0,564
0,5	0,180		0,524	0,524	0,530
0,6	0,165		0,453	0,453	0,459
0,7	0,137		0,359	0,359	0,363
0,8	0,099		0,248	0,248	0,250
0,9	0,053		0,127	0,127	0,127
1,0	0,0		0,0	0,0	0,0

Tabla 5.27 (Continuación)

VOLUMEN DE EXCESO

CO+CH ₄	Exp	II	III	IV	V-VI
fracción molar					
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	-0,145	-0,277	-0,278	-0,278	-0,276
0,2	-0,246	-0,484	-0,486	-0,486	-0,481
0,3	-0,309	-0,624	-0,626	-0,626	-0,619
0,4	-0,336	-0,700	-0,701	-0,701	-0,694
0,5	-0,332	-0,715	-0,716	-0,716	-0,709
0,6	-0,302	-0,673	-0,674	-0,674	-0,668
0,7	-0,250	-0,577	-0,578	-0,578	-0,574
0,8	-0,179	-0,431	-0,432	-0,432	-0,429
0,9	-0,094	-0,238	-0,238	-0,238	-0,237
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

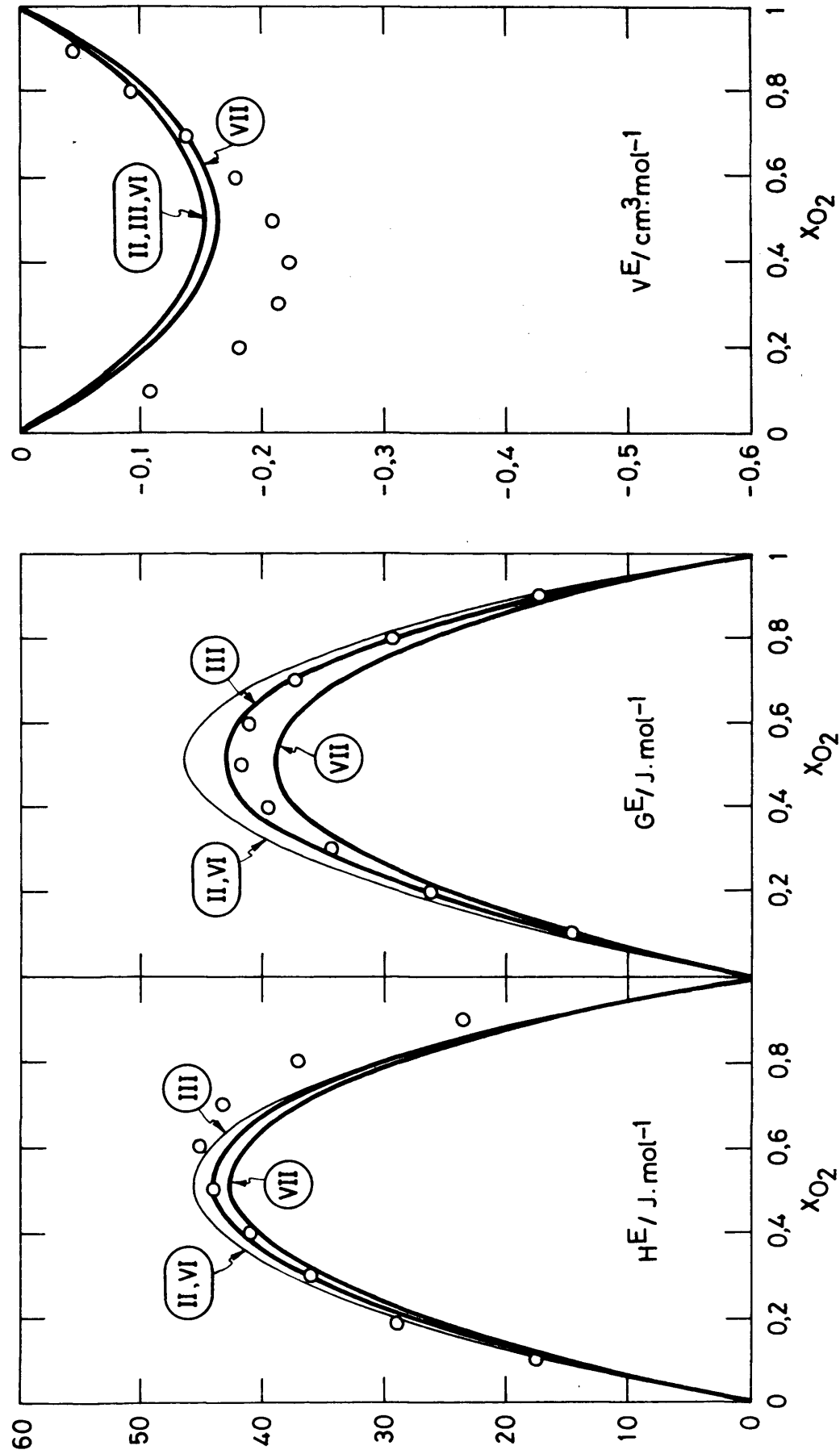


Figura 5.6.-Sistema $\text{N}_2 + \text{O}_2$. Bragg-Williams exacto (II) y aproximación (III). Cuasiquímica exacto (VI) y aproximación (VII).

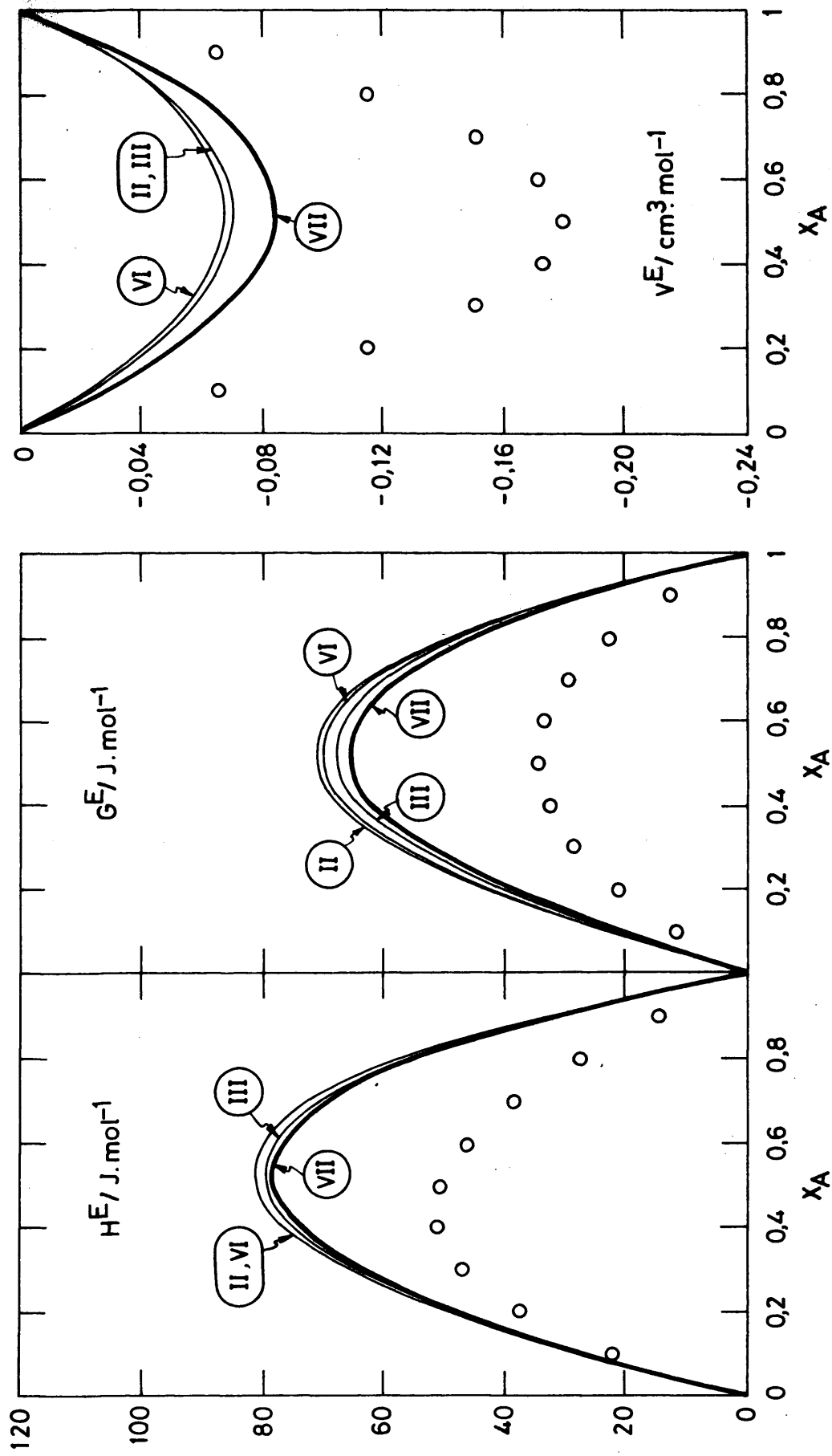


Figura 5.7.—Sistema $\text{N}_2 + \text{Ar}$. Bragg-Williams exacto (II) y aproximación (III). Cuasiquímica exacto (VI) y aproximación (VII).

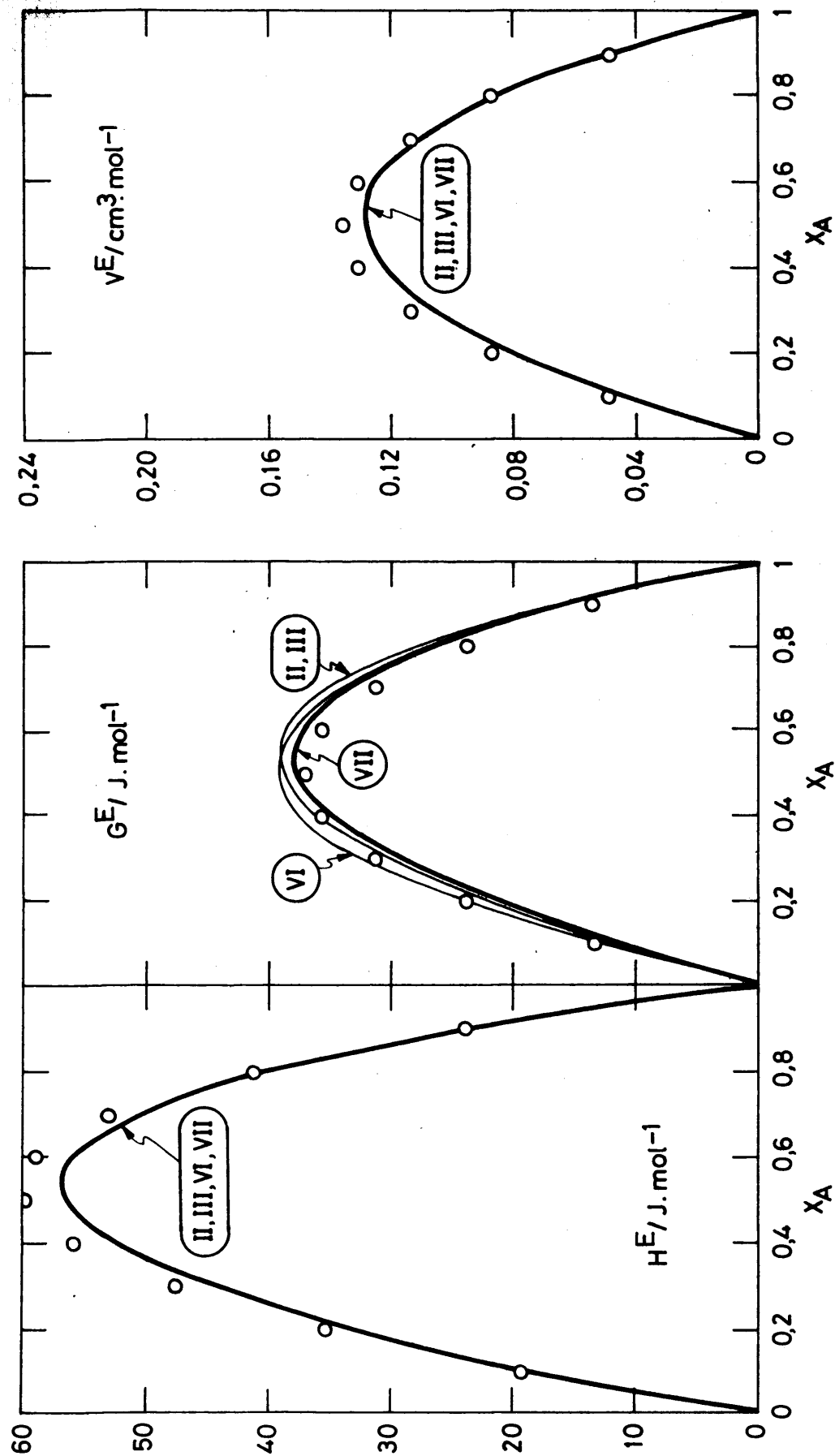


Figura 5.8.-Sistema $\text{O}_2 + \text{A}$. Bragg-Williams exacto (II) y aproximación (VI) y aproximación (VII).

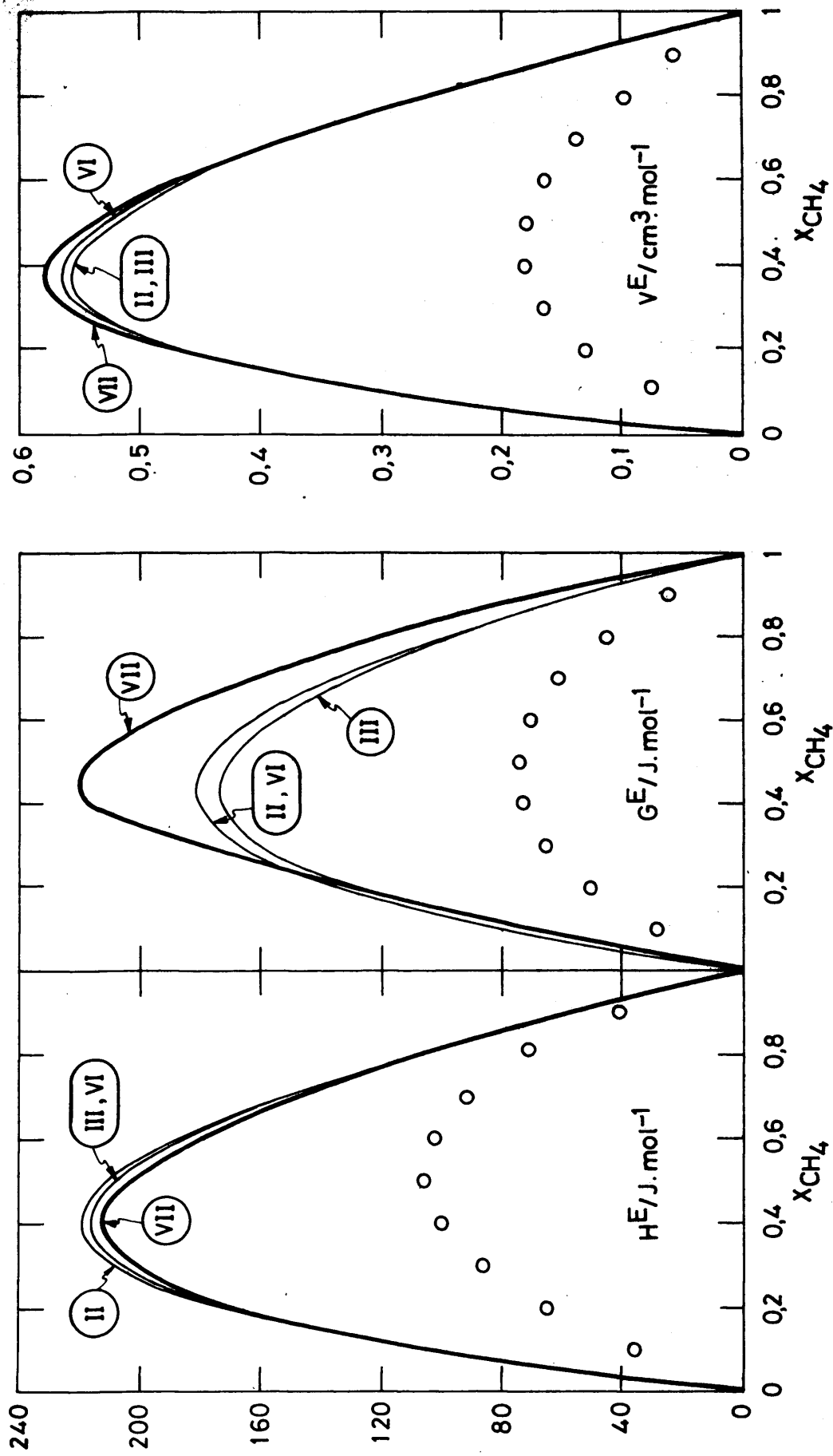


Figura 5.9.—Sistema A + CH₄. Bragg-Williams exacto (II) y aproximación (III). Cuasiquímica exacta (VI) y aproximación (VII).

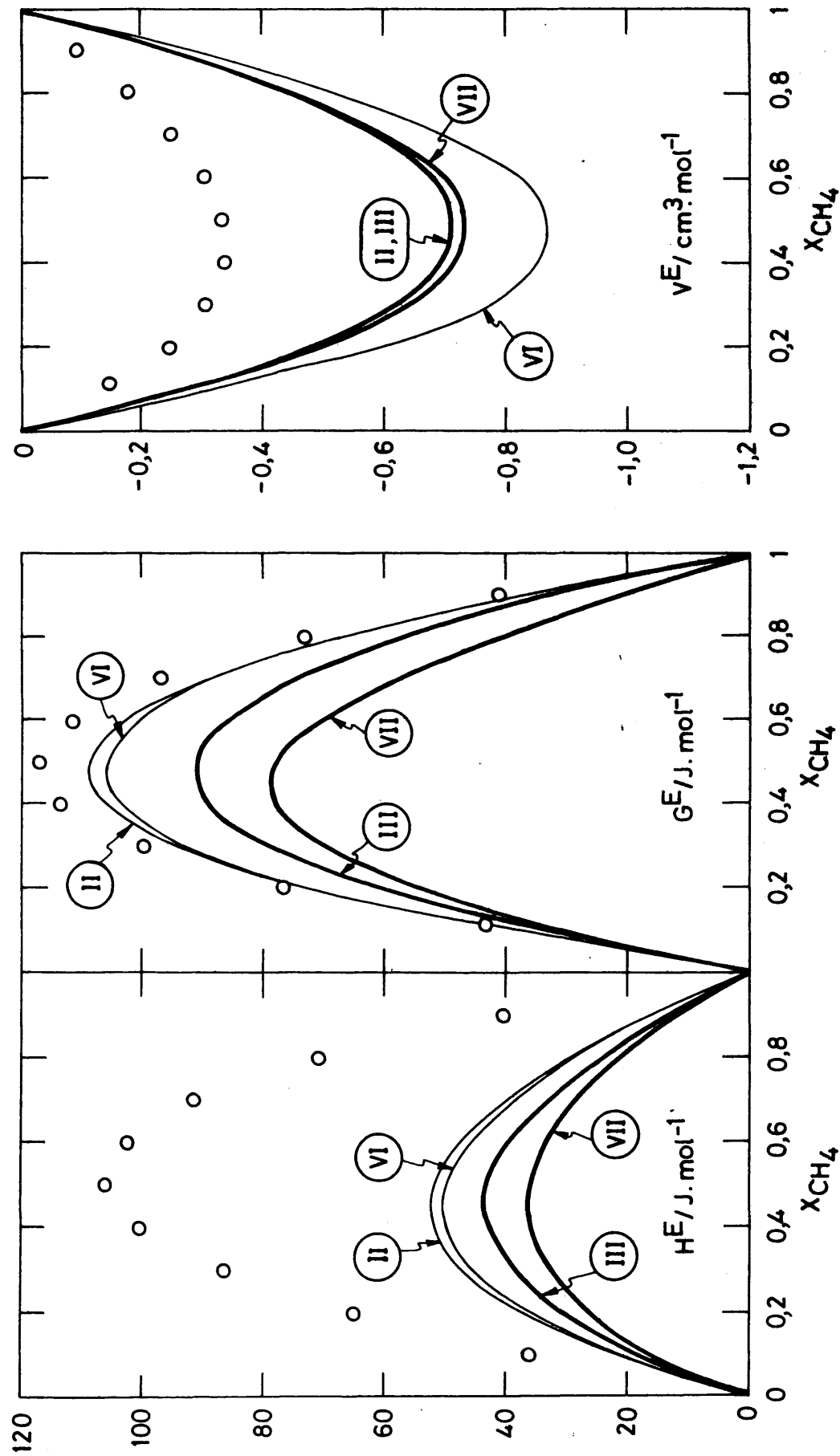


Figura 5.10.—Sistema $\text{CO} + \text{CH}_4$. Bragg-Williams exacto (II) y aproximación (III). Cuasiquímica exacto (VI) y aproximación (VII).

sistema $\text{CO}+\text{CH}_4$, donde los empeora. Esto ocurre tanto en la aproximación de Bragg-Williams como en la cuasiquímica.

2) Las mejoras no son muy acusadas, pudiendo llegar no obstante a ser del 7%; es decir, el influjo de la aproximación al volumen libre, es superior al de la aproximación al factor combinatorial.

3) Los mejores resultados para los sistemas N_2+O_2 y $\text{A}+\text{CH}_4$ son los del tratamiento III (Aproximación Bragg-Williams con aproximación al volumen libre), mientras que para N_2+A y O_2+A son los del tratamiento VII (aprox.cuasiquímica con aproximación al volumen libre).

5.2.2.d) Resultados de la aproximación al potencial de celda

Los resultados obtenidos en la aproximación al pozo rectangular se comparan con los obtenidos en los demás casos y con los experimentales. Esto puede verse en las tablas 5.22, 5.23 y 5.24, así como en la 5.28 y en las figuras de la 5.11 a la 5.16 inclusive.

De esta comparación se deduce:

1) Los resultados son del mismo orden y muy parecidos a los obtenidos en las demás aproximaciones, con diferencias como máximo de un 30% en algún caso.

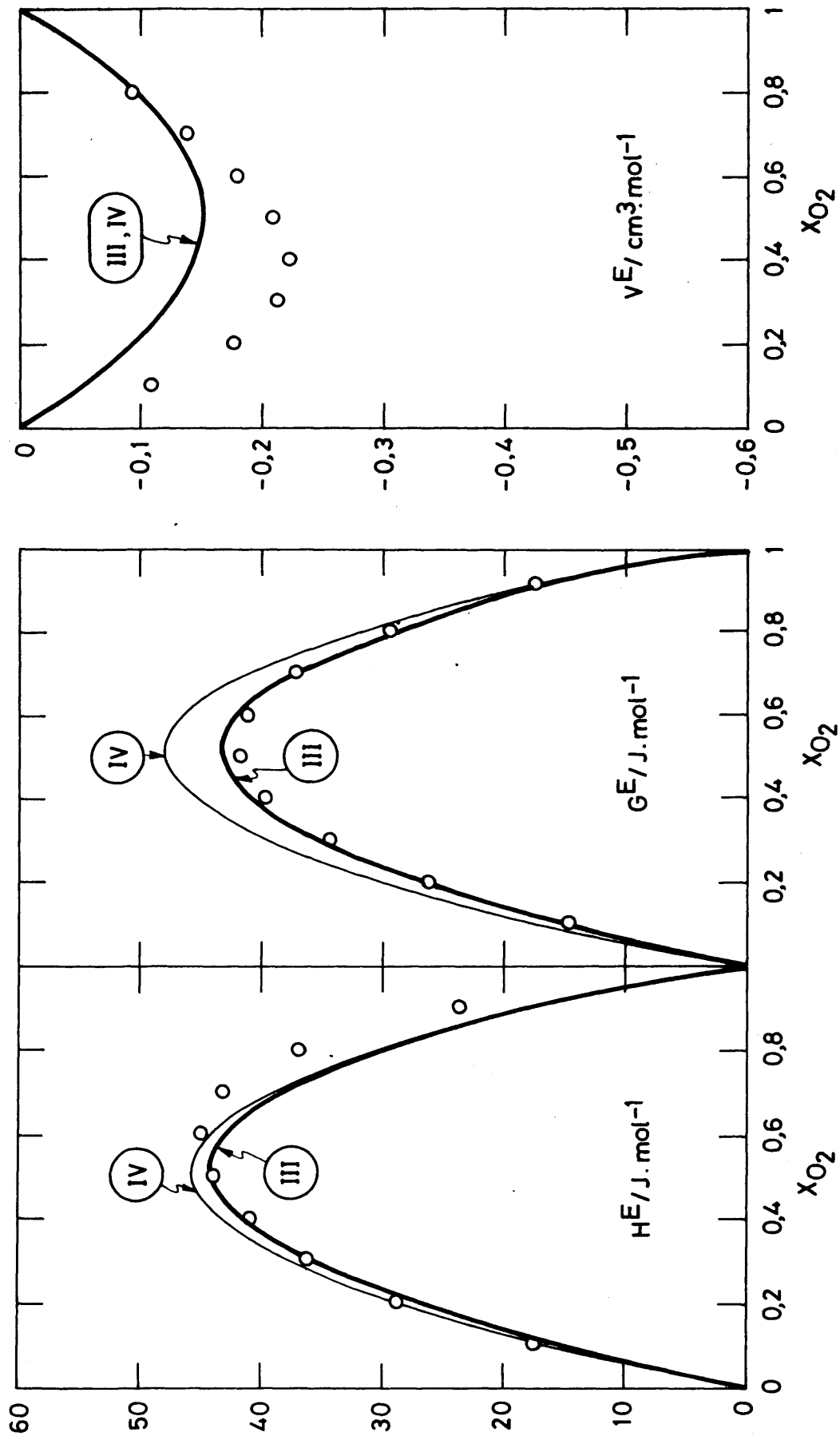


Figura 5.11.—Sistema N_2O_2 . Bragg-Williams aproximación (III) y pozo rectangular (IV)

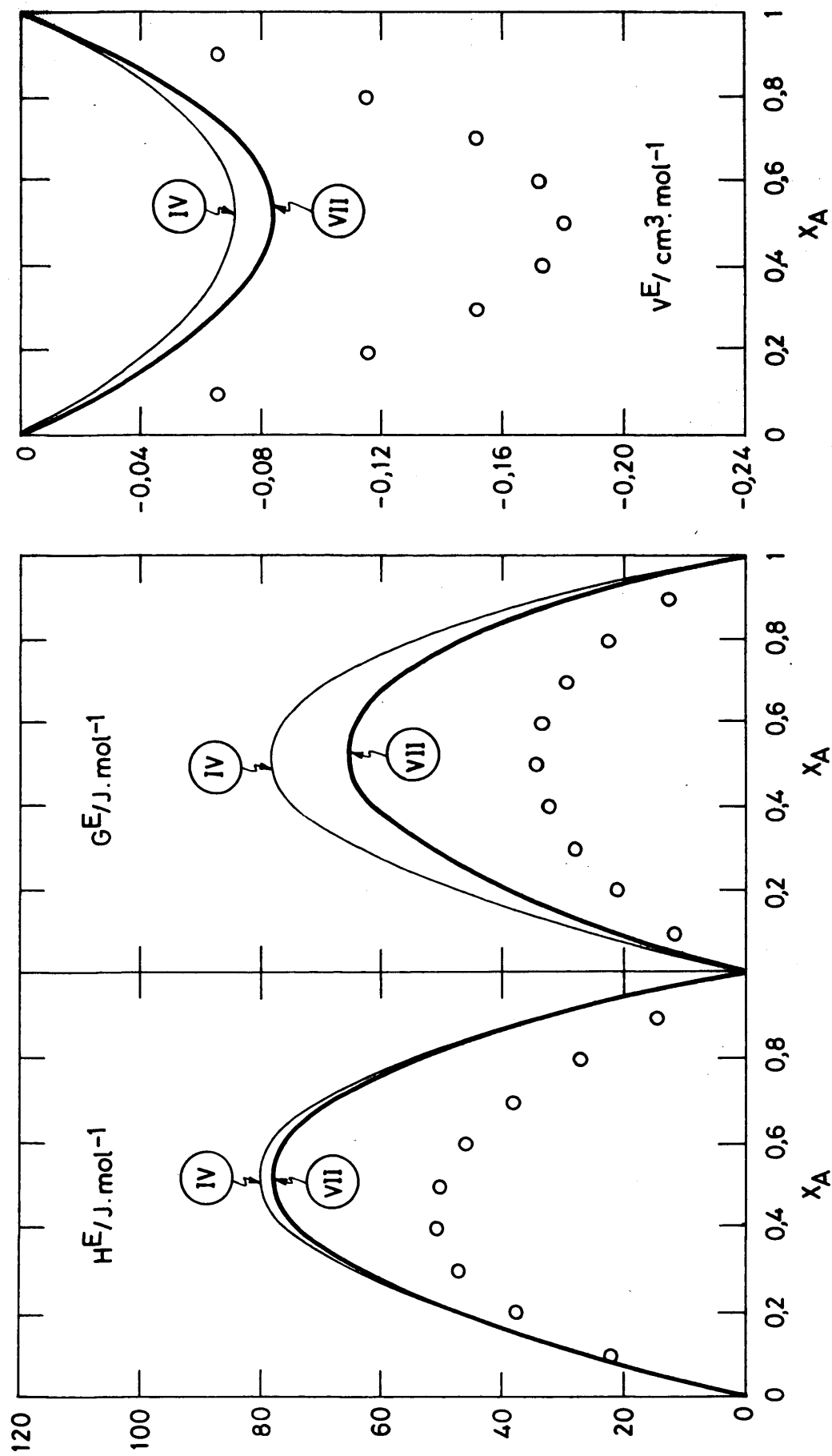


Figura 5.12.—Sistema $\text{N}_2 + \text{A}$. Cuasiquímica aproximación (VII). Bragg-Williams pozo rectangular (IV)

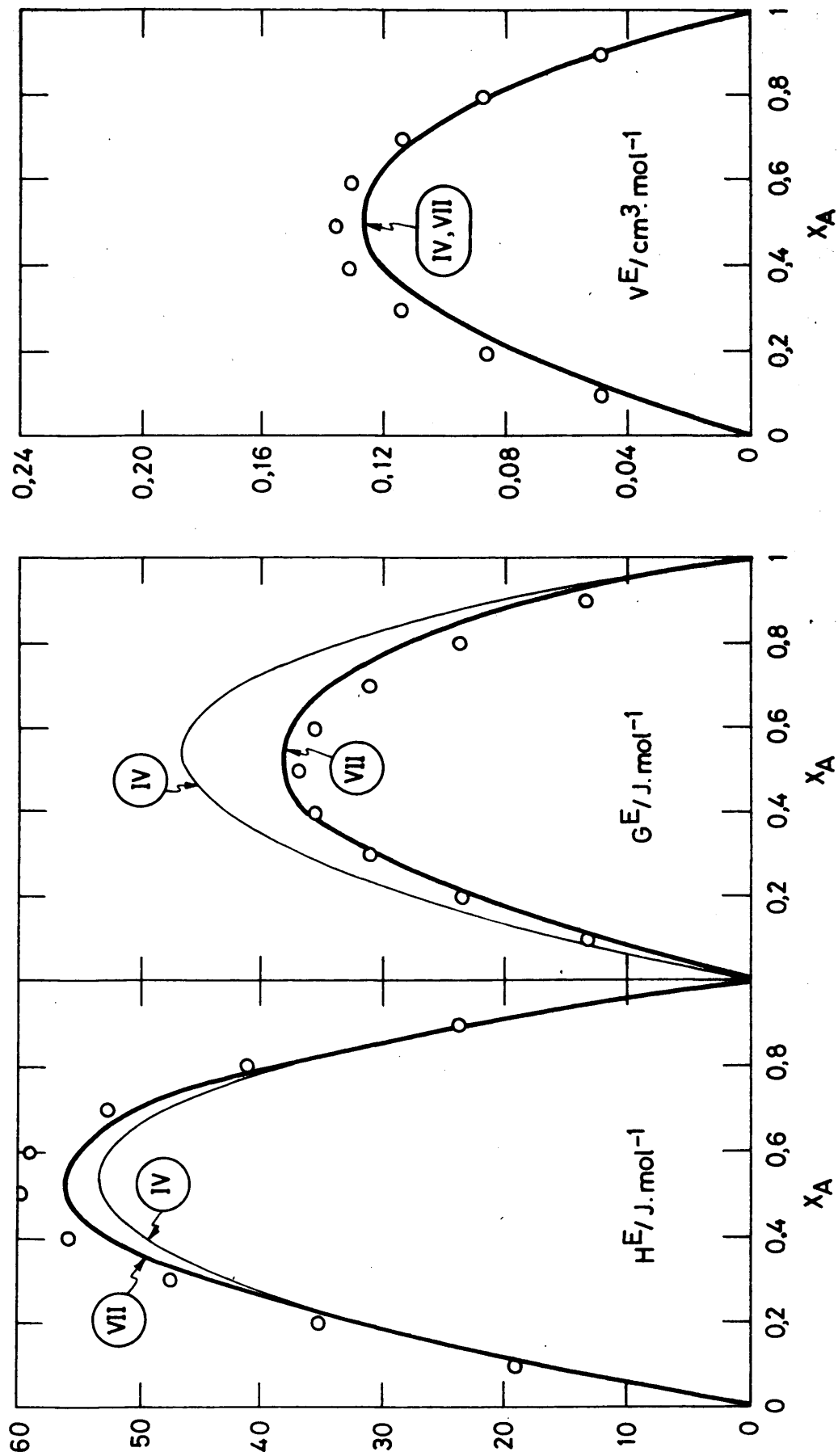


Figura 5.13.— Sistema $\text{O}_2 + \text{A}$. Cuasiquímica aproximación (VII). Bragg-Williams pozo rectangular (IV)

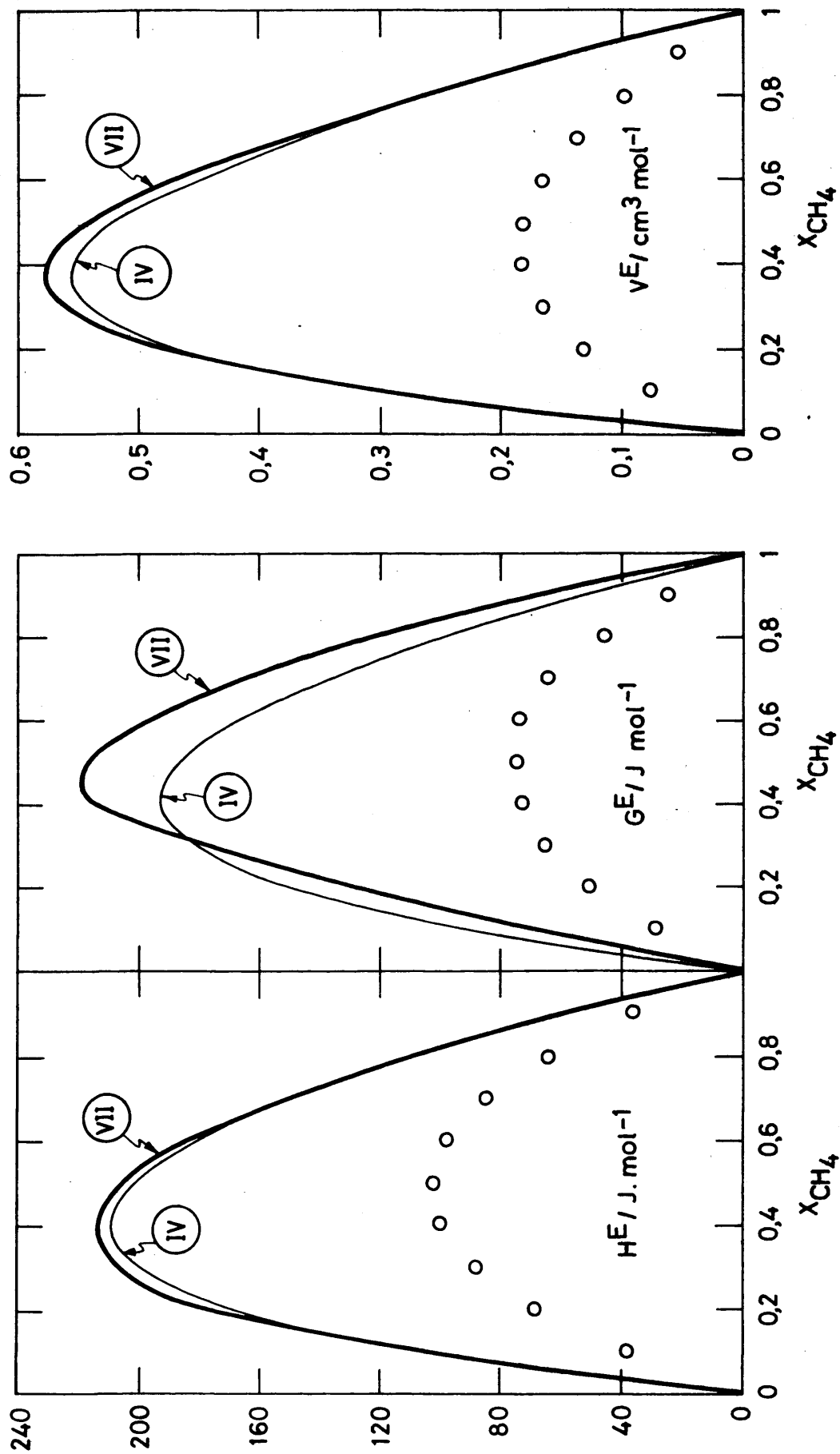


Figura 5.14.- Sistema $\text{A} + \text{CH}_4$. Cuasiquímica aproximación (VII). Bragg-Williams pozo rectangular (IV).

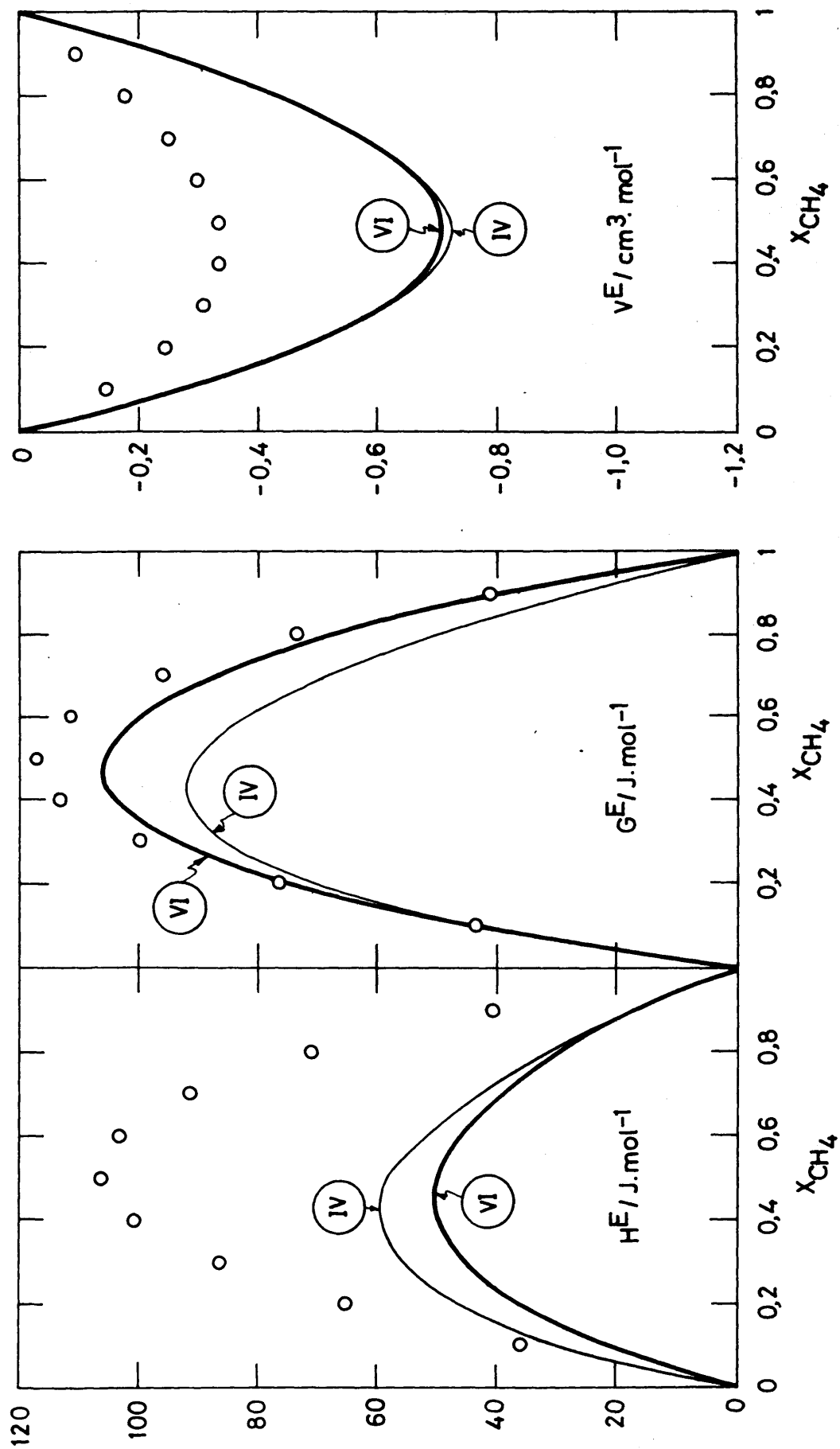


Figura 5.15.—Sistema $\text{CO} + \text{CH}_4$. Cuasiquímica exacto (VI). Bragg-Williams pozo rectangular (IV).

2) Son en general algo peores que los obtenidos por Díaz Peña, Lombardero y Sainz²⁵; si bien da mejores valores de la entalpía de exceso de los sistemas $A+CH_4$ y $CO+CH_4$.

5.2.2.e) Comparación con otras teorías

Se han comparado los resultados obtenidos, con otros ya existentes en la bibliografía, en concreto con los del modelo del potencial medio (MPM) de Bellemans¹², y los obtenidos a partir de ecuaciones de estado^{41,42}.

Comparándolos con los del modelo del potencial medio (figuras 5.16 a 5.20) se ve que los resultados obtenidos son mejores que los de Bellemans, salvo en los casos de G^E del $A+CH_4$ y H^E , G^E del $CO+CH_4$.

En cuanto a las teorías de las ecuaciones de estado, la comparación se hace en la tabla 5.28 para los sistemas N_2+A , O_2+A , $A+CH_4$ y $CO+CH_4$. Las ecuaciones de estado elegidas han sido las de van der Waals⁴¹ y Berthelot⁴², usando las reglas de combinación de parámetros mixtos más simples, es decir, la media aritmética para σ_{AB} y la media geométrica para ϵ_{AB} . Los resultados son siempre peores que los de las teorías de celda, pues a veces no dan ni tan siquiera el signo.

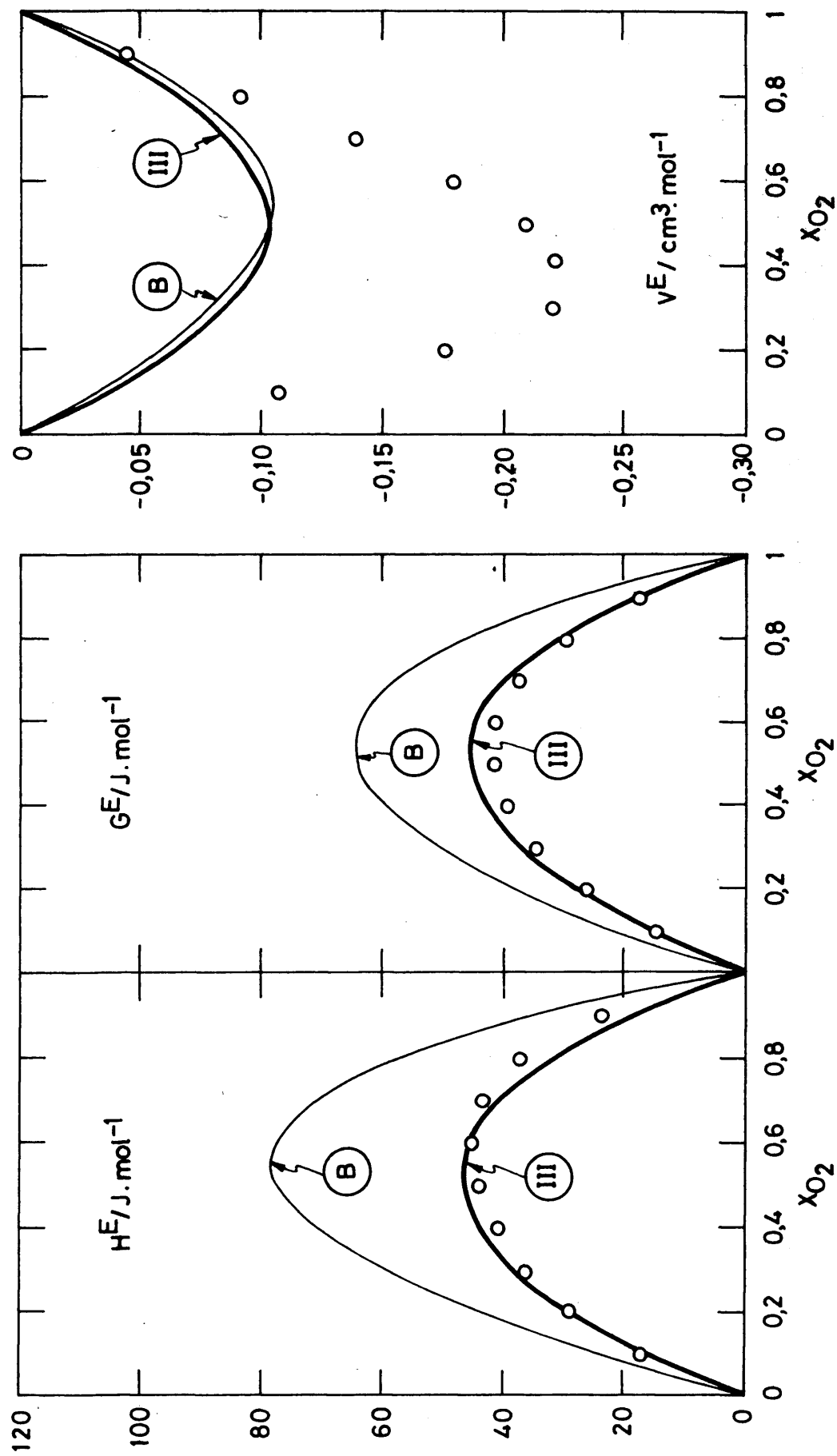


Figura 5.16.-Sistema $N_2 + O_2$. Bragg-Williams aproximación (III). Modelo del potencial medio según Bellemans (B)

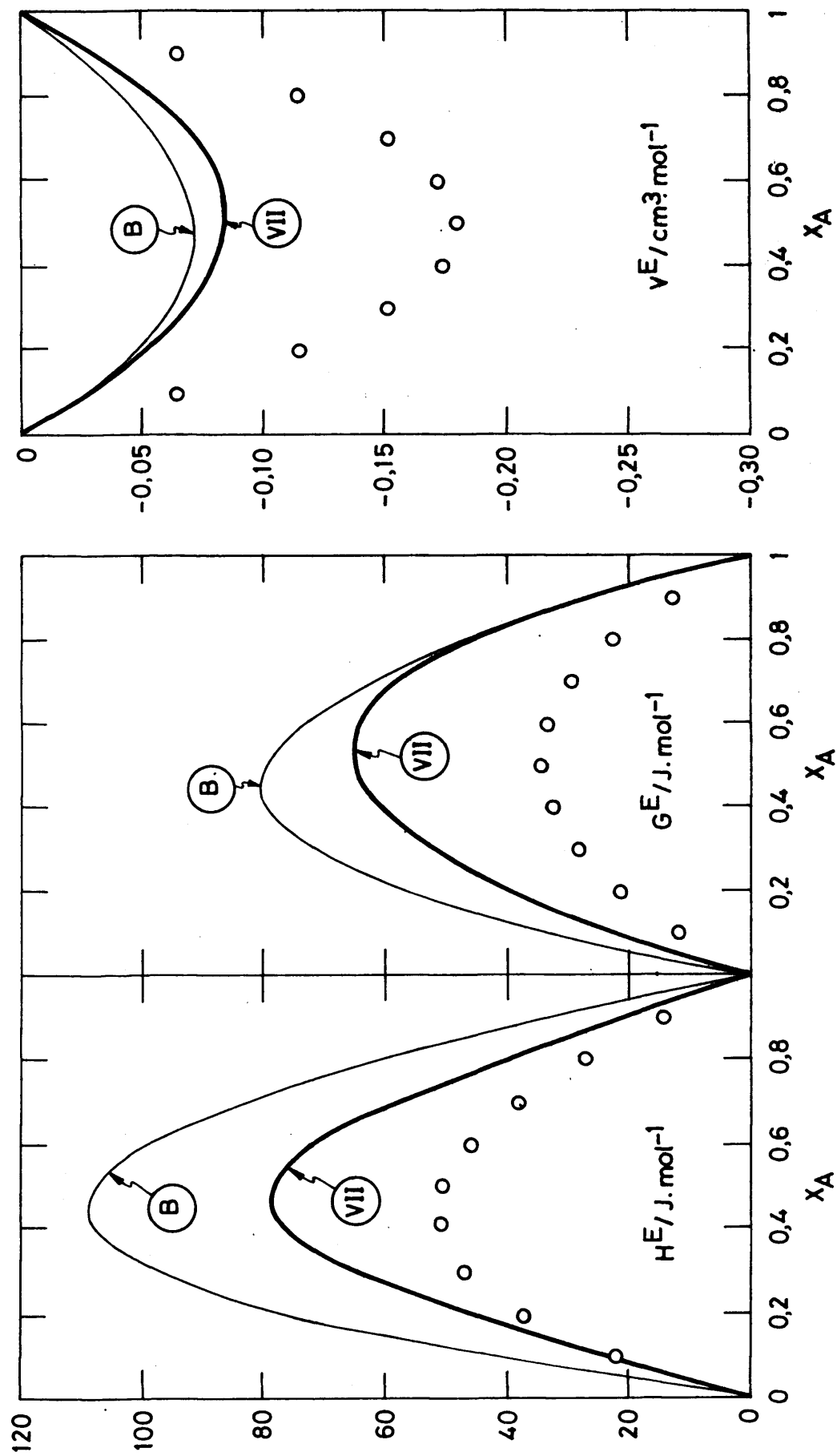


Figura 5.17.-Sistema $\text{N}_2 + \text{A}$. Cuasiquímica aproximación(VII). Modelo de potencial medio según Bellemans (B)

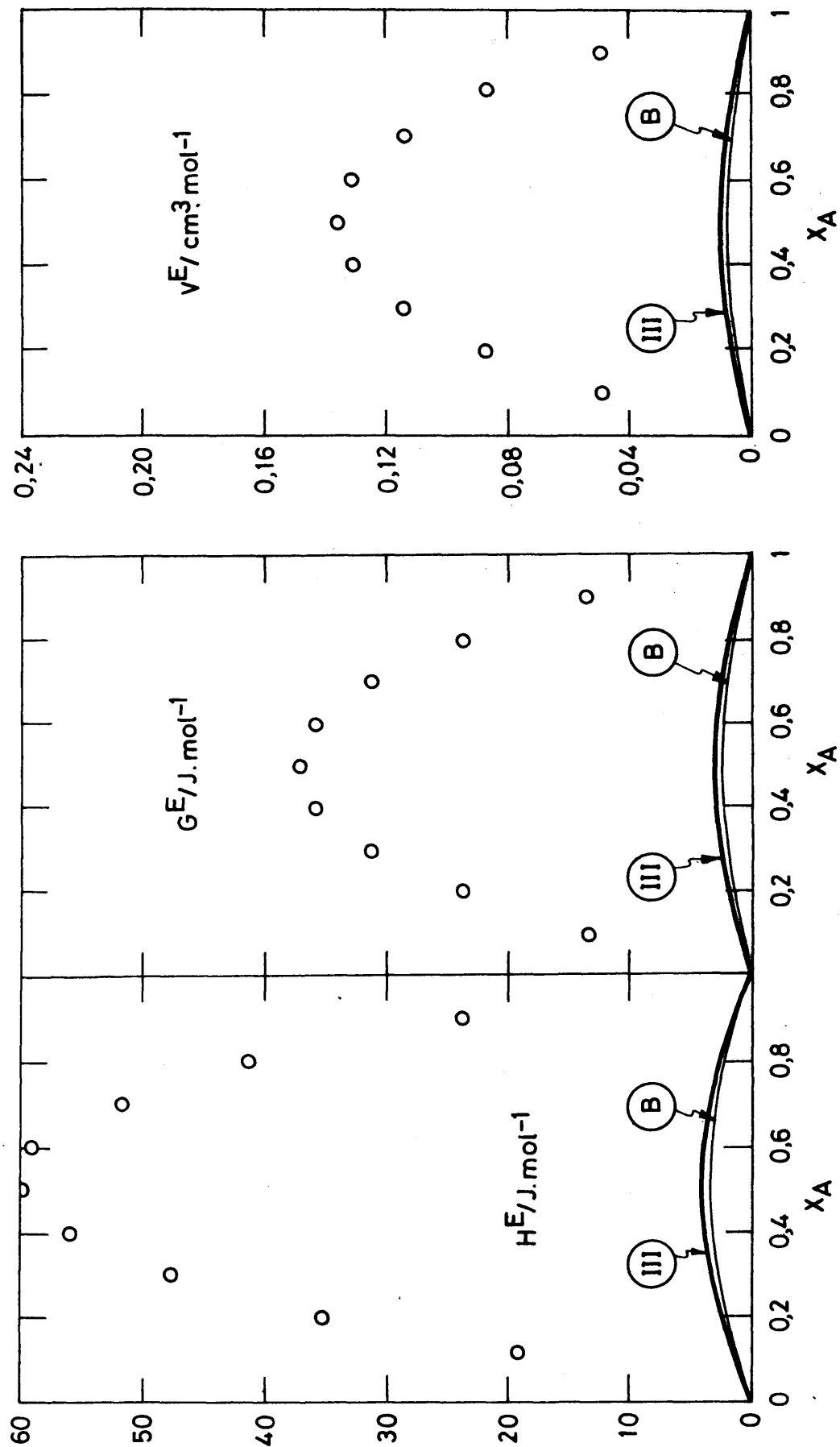


Figura 5.18.—Sistema $\text{O}_2\text{-A}$. Bragg-Williams aproximación (III). Modelo del potencial medio según Bellemans(B)

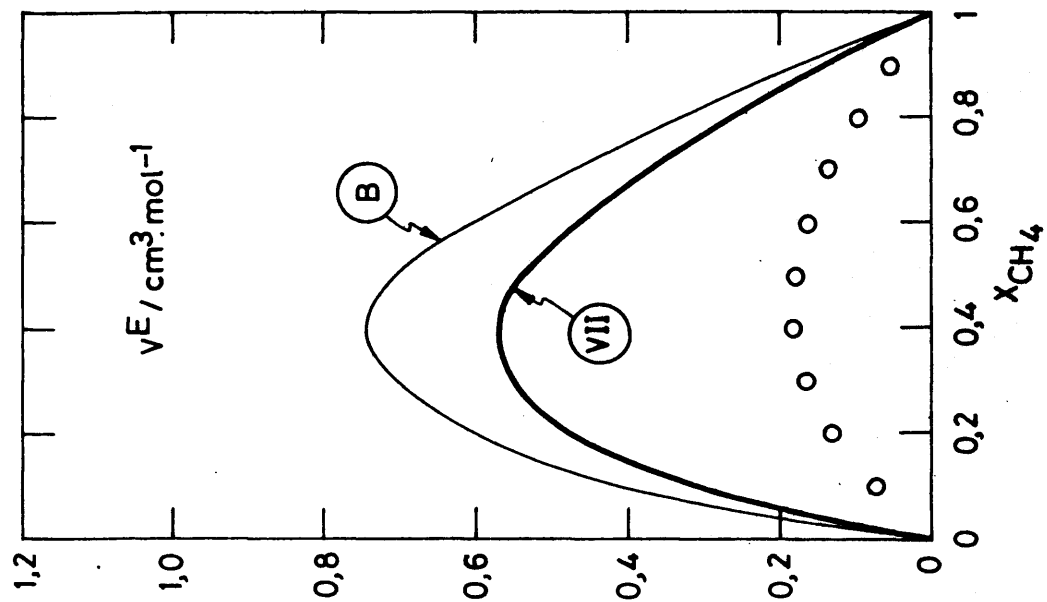
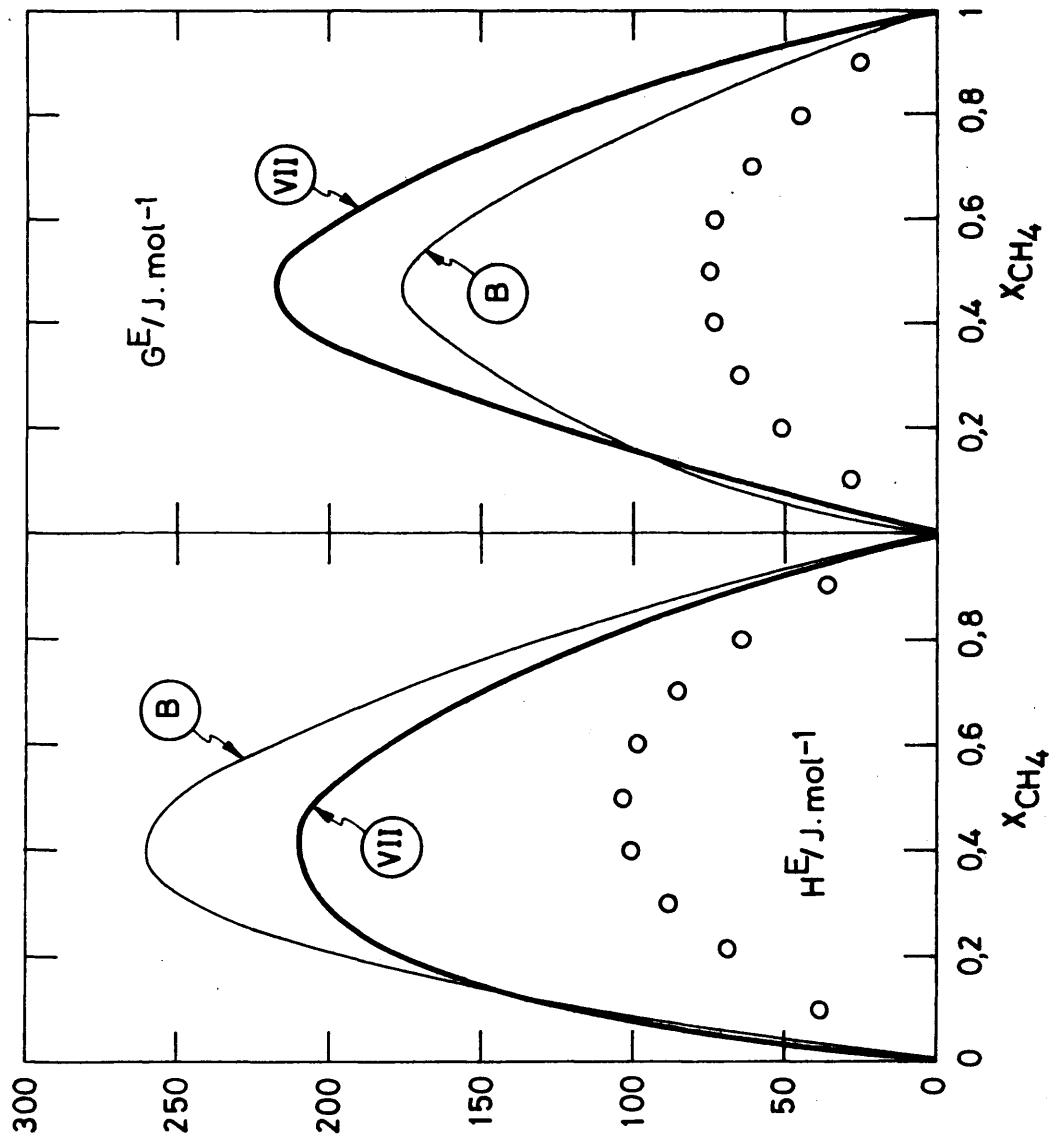


Figura 5.19.—Sistema $A + \text{CH}_4$. Cuasiquímica aproximación (VII). Modelo del potencial medio según Bellemans(B)

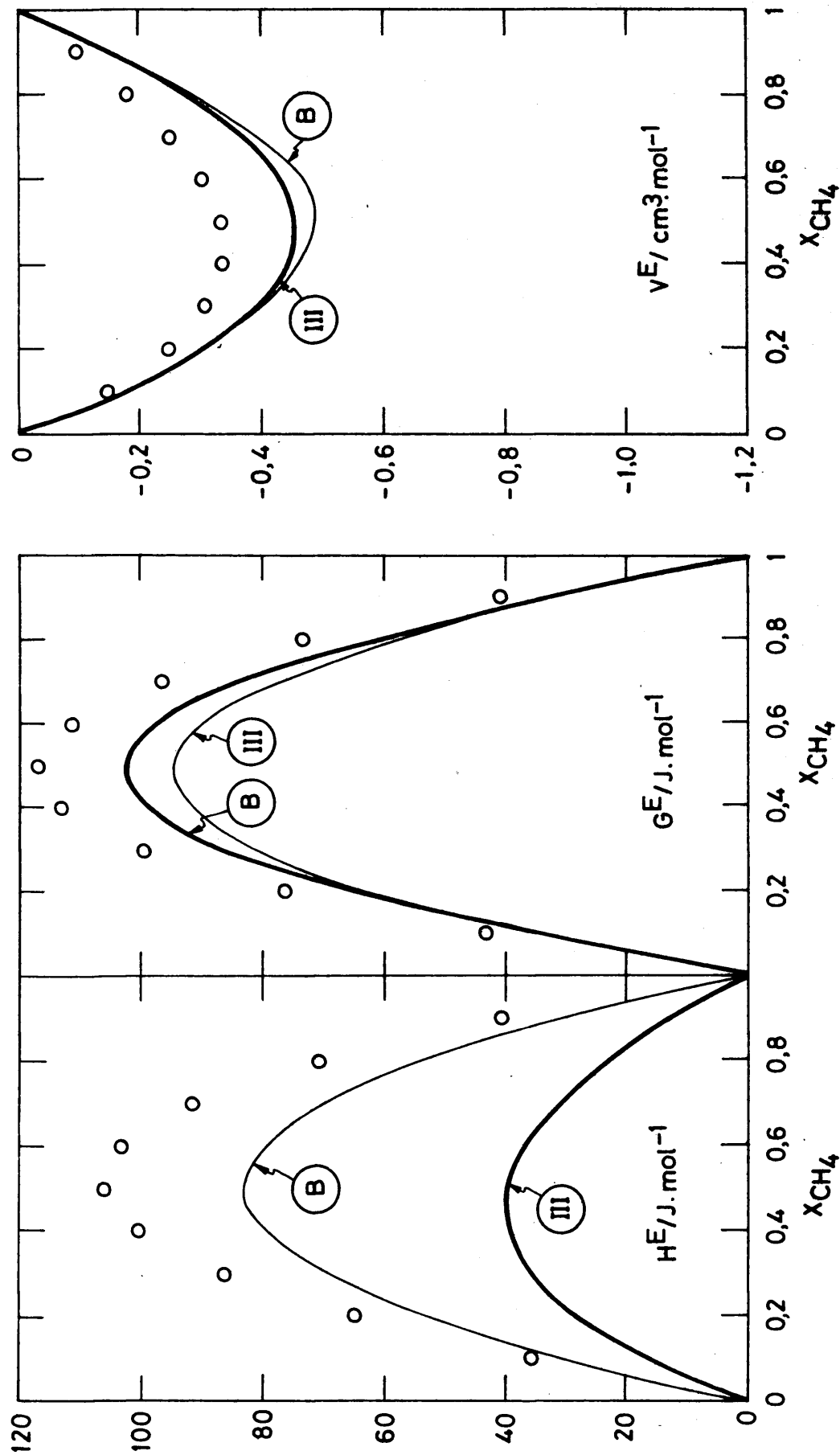


Figura 5.20.—Sistema $\text{CO} + \text{CH}_4$. Bragg-Williams aproximación (III). Modelo del potencial medio según Bellemans (B).

Tabla 5.28
 FUNCIONES DE EXCESO PARA $x_A=0,5$
 TEORIAS DE ECUACIONES DE ESTADO EMPIRICAS

Sistema	Ec. estado*	H^E exp.	H^E teor.	G^E exp.	G^E teor.	v^E exp.	v^E teor.
N_2+A	vdW	51	22	34	23	-0,18	-0,35
	B		204		105		-0,27
O_2+A	vdW	60	-0	37	-0	0,14	-0,00
	B		-1		-0		-0,00
$A+CH_4$	vdW	103	-23	75	-7	0,18	-0,25
	B		-26		15		-0,24
$CO+CH_4$	vdW	106	3	117	41	-0,33	-0,68
	B		397		255		-0,68

* vdW = van der Waals ; B = Berthelot

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha elaborado una nueva teoría molecular de mezclas líquidas basada en el modelo de celda con huecos, usando como potencial de interacción molecular el de Lennard-Jones. Esta teoría se ha desarrollado en dos versiones distintas tomando como base las aproximaciones al orden-desorden de Bragg-Williams y cuasiquímica respectivamente. Cada una de estas versiones se ha tratado en distintos casos particulares según la expresión elegida para el volumen libre.

En cada uno de estos casos, después de calculada la función de partición del sistema, se ha hecho un desarrollo completo de la teoría, obteniendo todas las expresiones necesarias para el cálculo de las funciones de exceso más características: entalpía, energía Gibbs y volumen.

Se ha realizado finalmente un estudio comparativo de los resultados obtenidos para cinco mezclas diferentes, con los dados por otras teorías y con los experimentales, siendo la finalidad el determinar la consistencia de la teoría elaborada.

Como resultado de tal estudio, puede concluirse que:

1) Aparte de la enorme influencia que la incertidumbre en los parámetros moleculares tiene sobre los valores de las funciones de exceso, sin embargo para una misma serie de parámetros moleculares, los resultados obtenidos en los diversos tratamientos son muy parecidos, pudiendo concretarse lo siguiente:

a) La aproximación cuasiquímica (teoría exacta) al orden desorden, no puede decirse que mejore los resultados de la de Bragg-Williams (teoría exacta); sino que depende de la serie de parámetros moleculares y de la propiedad de que se trate, diferenciándose apenas de un 2% los valores obtenidos a partir de ambas.

b) La aproximación de Díaz Peña y Lombardero al volumen libre en ambas versiones al problema del orden-desorden mejora un tanto los valores obtenidos por las teorías exactas, excepto para el sistema $\text{CO} + \text{CH}_4$ donde los empeora. La mejora puede llegar al 7%, es decir, el influjo de la aproximación al volumen libre es superior al del tipo de aproximación al orden-desorden.

c) La aproximación al pozo cuadrado en Bragg-Williams da valores del mismo orden, si bien algo peores que los obtenidos en los demás casos. Su posible utilidad se basa en su

sencillez matemática.

2) En comparación con las teorías del Modelo del Potencial medio y de celda en la aproximación Bragg-Williams (teoría exacta), la teoría elaborada para la aproximación de Díaz Peña y Lombardero al volumen libre, mejora siempre los resultados, excepto para el sistema $\text{CO}+\text{CH}_4$ donde los empeora. Respecto a las teorías basadas en ecuaciones de estado empíricas, mejora sin excepción los resultados.

3) Frente a los resultados experimentales, los aquí obtenidos son cuantitativamente buenos para el sistema N_2+O_2 usando cualquier serie de parámetros moleculares, y para el sistema O_2+A con una de dichas series; en los demás casos, los resultados pueden considerarse como aceptables comparados con los de otras teorías.

BIBLIOGRAFIA

- 1) EYRING, H.; *J. Chem. Phys.*, 4, 283 (1936). EYRING, H. y HIRSCHFELDER, J.O.; *J. Phys. Chem.*, 41, 249 (1937). KINCAID, J.F. y EYRING, H.; *J. Chem Phys.*, 5, 587 (1937). HIRSCHFELDER, J.O., STEVENSON, D. y EYRING, H.; *J. Chem. Phys.*, 5, 896 (1937).
- 2) LENNARD-JONES, J.E. y DEVONSHIRE, A.F.; *Proc. Royal Soc. (Londres)*, A163, 53 (1937). *ibid* A165, 1 (1938).
- 3) HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, C.F. y BIRD, R.B. *Molecular Theory of Gases and liquids* (John Willey, Nueva York, 1954).
- 4) HILL, T.L.; *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, Nueva York, 1956).
- 5) LEVELT, J.M.H. y COHEN, E.G.D. "A critical of Some Theories of the Liquids State", publicado en "Studies in Statistical Mechanics", Vol. 2. Editores: J. de Boer y G.E. Uhlenbeck (North Holland, Amsterdam, 1964).
- 6) KIRKWOOD, J.G.; *J. Chem. Phys.*, 18, 380 (1950).
- 7) SALSBERG, Z.W. y KIRKWOOD, I.G.; *J. Chem. Phys.*, 21, 2169 (1953).
- 8) PRIGOGINE, I.; *The molecular theory of solutions* (North Holland. Amsterdam, 1957).

- 9) PRIGOGINE, Y. y BELLEMANS, A.; *Disc. Faraday Soc.*, 15, 80 (1953).
- 10) PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A. y ENGLERT-CHWOLES, A.; *J. Chem. Phys.*, 24, 518 (1956).
- 11) LONGUET-HIGGINS, H.C.; *Proc. Roy. Soc.*, A205, 247(1951)
- 12) BELLEMANS, A., MATHOT, V. y SIMON, M.; "*Advances in Chemical Physics*" Vol. XI. Editor: I. Prigogine (John Willey, Londres-Nueva York-Sidney).
- 13) WEISSMANN, M. y MAZO, R.M.; *J. Chem. Phys.*, 37, 2930 (1962). WEISSMANN, M.; *J. Chem. Phys.*, 40, 175 (1964).
- 14) GRINDLAY, J.; *Proc. Phys. Soc.*, (Londres), 77, 1001(1961)
- 15) DIAZ PEÑA, M. y LOMBARDERO, M.; *Anal. Real. Soc. Espa. Fis. y Quím.*, A65, 77 (1969).
- 16) CERNUSCHI, F. y EYRING, H.; *J. Chem. Phys.*, 7, 547 (1939)
- 17) ONO, S.; *Mec. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 10, 190 (1947).
- 18) PEEK, H.M. y HILL, T.L.; *J. Chem. Phys.*, 18, 1252 (1950)
- 19) ROWLINSON, J.S. y CURTISS, C.F.; *J. Chem. Phys.*, 19, 1519 (1951).
- 20) DE BOER, J.; *Proc. Roy. Soc.*, (Londres), A215, 4 (1952)
- 21) McLELLAN, A.G.; *Phys. Mag.*, 3, 707 (1958).
- 22) HENDERSON, D.; *J. Chem. Phys.*, 37, 631 (1962).
- 23) HENDERSON, D.; *J. Chem. Phys.*, 39, 54 (1963).

- 24) DIAZ PEÑA, M. y LOMBARDERO, M.; *Anal. Real. Soc. Españ. Fis. y Quím.*, A63, 59 (1967), A63, 67(1967).
- 25) DIAZ PEÑA, M. , LOMBARDERO, M. y SAINZ, M.A.; *Anal. Real Soc. Espa; . Fis. y Quím.*, A68, 75 (1972); A69 135 (1973).
- 26) COHEN, E.G.D.; Tesis (Amsterdam, 1957).
- 27) SAINZ, M.A.; Tesis (Madrid, 1970).
- 28) TerHAAR, D.; "*Elements of Statistical Mechanics*" (Reinhardt Inc., Nueva York, 1954).
- 29) GUGGENHEIM, E.A.; "*Mixtures*" (Oxford, 1952).
- 30) HAGEMARK, K.I.; *J. Chem. Phys.*, 72, 2316 (1968); *J.Chem. Phys.*, 59, 2344 (1973).
- 31) EISENSTEIN, A. y GINGRICH, N.S.; *Phys. Rev.*, 62, 261 (1942).
- 32) CLAYTON, G.T. y HEATON, L.; *Phys. Rev.*, 121, 649(1961).
- 33) DAHLER, J.S. y HIRSCHFELDER, J.D.; *J. Chem. Phys.*, 32, 330, (1960).
- 34) LOMBARDERO, M.; Tesis (Madrid, 1965).
- 35) KIHARA, T. y KOBAYASHI, S.; *J. Phys. Soc. Japan* , 7, 348 (1952).
- 36) McLELLAN, A.G.; *J. Chem. Phys.*, 40, 567 (1964).
- 37) SIMHA, R. y SOMCYNKY, T.; *Macromolecules*, 2, 342(1969)
- 38) EYRING, H. y JOHN, M.S.; "*Significant Liquid Structures*" (Wiley, N.Y. 1969).

- 39) BELLEMANS, A. y VILCU, R.; *Bull. Soc. Chim. Belges*, 76, 316 (1967).
- 40) VILCU, R. y BELLEMANS, A.; *Bull. Soc. Chim. Belges*, 76, 325 (1967).
- 41) McGLASHAN, M.L.; *Trans. Faraday Soc.*, 66, 18 (1970).
- 42) LOMBARDERO, M. y DIAZ PEÑA, M.; *Anal. Real. Soc. Españ. Fis. y Quím.*, A68, 29 (1972).
- 43) HENDERSON, D. y LEONARD, P.J.; "*Physical Chemistry; An Advanced Treatise*" Vol. VIII B. Ed. Eyring, H., Henderson, D. y Jost W. (Academia Press. New York, London).
- 44) DIAZ PEÑA, M., LOMBARDERO, M. y RENUNCIO, J.A.R.; *Anal. Real Soc. Españ. Fis y Quím.*, A68, 183 (1972).
- 45) WEST, R.C., (editor); *Handbook of Chemistry and Physics*. 51 edición, CRC, Cleveland (1971).
- 46) LEONARD, P.J., HENDERSON, D. y BARKER, J.A.; *Trans. Faraday Soc.*, 66, 2439 (1970).
- 47) LIN, H.-M. y ROBINSON, R.L.; *J. Chem. Phys.*, 11, 117 (1967).
- 48) McCORMICK, J.M. y SANVADORY, M.G.; "*Numerical methods in FORTRAN*" (Prentice-Hall, New Jersey 1965).
- 49) McCALLA, T.R.; "*Introduction to numerical methods and FORTRAN programming*" (J.Wiley, New York, London Sydney, 1967).
- 50) HILDEBRAND, F.B.; *Introduction to numerical analysis*"

(McGraw-Hill, New York, Toronto, London,
1956).

- 51) DIAZ PEÑA, M. y LOMBARDEO, M.; *Anal. Real. Soc. Españ. Fis. y Quím.*, B62, 945 (1966).
- 52) RODRIGUEZ LOPEZ-CANIZARES, F.J.; *Boletín del C.C.U.M.*, 14, 86 (1971).
- 53) MATHOT, V., STAVELEY, L.A.K., YOUNG, J.A. y PARSONAGE, M. G.; *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1488 (1956).
- 54) LAMBERT, M. y SIMON, M.; *Physica*, 28, 1191 (1962).
- 55) POOL, R.A.H. y STAVELEY, L.A.K.; *Trans Faraday Soc.*, 53, 1186 (1957).
- 56) MATHOT, V.; *Acad. Poy. Belg. Classe Sci. Mem.* 33 n.6 (1963).
- 57) POOL, R.A.H., SAVILLE, G., HERRINGTON, T.M., SHIELDS, B. D.C. y STAVELEY, L.A.K.; *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1692 (1962).
- 58) KNOBLER, C.M., VAN HEIJNINGEN, R.J.J. y BEENAKKER, J.J.M.; *Physica*, 27, 296 (1961).
- 59) KNAAP, H.F.P., KNOESTER, M. y BEENAKKER, J.J.M.; *Physica*, 27, 309 (1961).
- 60) NARINSKII, *Kislород*, 10, 9 (1957).
- 61) LIU, V.-P. y MILLER, R.C.; *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 85 (1972).
- 62) MASSENGILL, D.R. y MILLER, R.C.; *J. Chem. Thermodynamics*, 5, 207 (1973).

APENDICE

CALCULO DE DERIVADAS

A.1.- Derivadas de las integrales de celda respecto a $\bar{\omega}$ y $\bar{\omega}_i$.

1.1.- Derivadas de μ_i y v_i

$$\mu_i = 1 - \frac{\bar{\omega}}{x_i(1-\bar{\omega}_i)}$$

$$v_i = \frac{\bar{\omega}}{x_i(1-\bar{\omega}_i)}$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{\omega}} = -v_i/\bar{\omega} \quad ; \quad \frac{\partial v_i}{\partial \bar{\omega}} = v_i/\bar{\omega}$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{\omega}_i} = -x_i v_i^2/\bar{\omega} \quad ; \quad \frac{\partial v_i}{\partial \bar{\omega}_i} = x_i v_i^2/\bar{\omega}$$

1.2.- Derivadas de $\langle \epsilon_i \rangle$ y $\langle \sigma_i \rangle^3$

$$\langle \epsilon_i \rangle = \psi_i^2/\psi_i \quad \text{con} \quad \psi_i = \mu_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 + v_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6$$

$$\langle \sigma_i \rangle^3 = (\psi_i/\psi_i)^{1/2} \quad \psi_i = \mu_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} + v_i \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \mu_i} = \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 \quad ; \quad \frac{\partial \psi_i}{\partial v_i} = \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \mu_i} = \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} \quad \frac{\partial \psi_i}{\partial v_i} = \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}$$

$$\frac{\partial \langle \epsilon_i \rangle}{\partial v_i} = \langle \epsilon_i \rangle (2\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6/\psi_i - \epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12}/\psi_i)$$

$$\frac{\partial \langle \epsilon_i \rangle}{\partial \mu_i} = \langle \epsilon_i \rangle (2\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6/\psi_i - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}/\psi_i)$$

$$\frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial \mu_i} = -(\langle \sigma_i \rangle^3/2)(\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6/\psi_i - \epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12}/\psi_i)$$

$$\frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial v_i} = -(\langle \sigma_i \rangle^3/2)(\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6/\psi_i - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}/\psi_i)$$

$$\frac{\partial \langle \epsilon_i \rangle}{\partial \bar{\omega}} = -\frac{v_i \langle \epsilon_i \rangle}{\bar{\omega}} (2(\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6 - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6)/\psi_i - (\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12} - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12})/\psi_i)$$

$$\frac{\partial \langle \epsilon_i \rangle}{\partial \bar{\omega}_i} = -\frac{x_i v_i^2 \langle \epsilon_i \rangle}{\bar{\omega}} (2(\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6 - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6)/\psi_i - (\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12} - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12})/\psi_i)$$

$$\frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial \bar{\omega}} = \frac{v_i \langle \sigma_i \rangle^3}{2\bar{\omega}} ((\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6 - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6)/\psi_i - (\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12} - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12})/\psi_i)$$

$$\frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial \bar{\omega}_i} = \frac{x_i v_i^2 \langle \sigma_i \rangle^3}{2\bar{\omega}} ((\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6 - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6)/\psi_i - (\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12} - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12})/\psi_i)$$

o también

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \epsilon_i \rangle}{\partial \bar{\omega}} &= -\frac{v_i \langle \epsilon_i \rangle}{\bar{\omega}} \chi_i^{(1)}; \quad \frac{\partial \langle \epsilon_i \rangle}{\partial \bar{\omega}_i} = -\frac{x_i v_i^2 \langle \epsilon_i \rangle}{\bar{\omega}} \chi_i^{(1)} \\ \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial \bar{\omega}} &= \frac{v_i \langle \sigma_i \rangle^3}{2\bar{\omega}} \chi_i^{(2)}; \quad \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial \bar{\omega}_i} = \frac{x_i v_i^2 \langle \sigma_i \rangle^3}{2\bar{\omega}} \chi_i^{(1)} \end{aligned}$$

con

$$\chi_i^{(1)} = 2(\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6 - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6)/\psi_i - (\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12} - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12})/\psi_i$$

$$\chi_i^{(2)} = (\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6 - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6)/\psi_i - (\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12} - \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12})/\psi_i$$

pero

$$\psi_i = \langle \epsilon_i \rangle \langle \sigma_i \rangle^6$$

$$\psi_i = \langle \epsilon_i \rangle \langle \sigma_i \rangle^{12}$$

$$\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 = \frac{1}{v_i} \langle \epsilon_i \rangle \langle \sigma_i \rangle^6 - \frac{\mu_i}{v_i} \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6$$

$$\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} = \frac{1}{v_i} \langle \epsilon_i \rangle \langle \sigma_i \rangle^{12} - \frac{\mu_i}{v_i} \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12}$$

con lo cual

$$\begin{aligned} (\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} - \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}) / \psi_i &= (\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} - \frac{1}{v_i} \langle \epsilon_i \rangle \langle \sigma_i \rangle^{12} + \frac{\mu_i}{v_i} \epsilon_{ij} \sigma_{ii}^{12}) / \psi_i \\ &= -\frac{1}{v_i} \langle \epsilon_i \rangle \langle \sigma_i \rangle^{12} / \psi_i + \frac{1}{v_i} (v_i \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} + \mu_i \epsilon_{ij} \sigma_{ii}^{12}) / \psi_i \\ &= -v_i^{-1} + v_i^{-1} (v_i + \mu_i) \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} / \psi_i \end{aligned}$$

o bien

$$(\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} - \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}) / \psi_i = -v_i^{-1} + v_i^{-1} \frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^{12}$$

Igualmente

$$(\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 - \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6) / \psi_i = -v_i^{-1} + v_i^{-1} \frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^6$$

Entonces

$$\chi_i^{(1)} = -v_i^{-1} \left(\frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^6 \right) + 1$$

$$\chi_i^{(2)} = -v_i^{-1} \frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} \left(\left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^6 \right)$$

1.3.- Derivadas de $\langle \overset{\circ}{T}_i^* \rangle$ y $\langle q_i^* \rangle$

$$\langle \overset{\circ}{T}_i^* \rangle = \frac{KT}{(1-\bar{\omega}_i) \langle \epsilon_i \rangle}$$

$$\langle q_i^* \rangle = q_M / \langle \sigma_i \rangle^3$$

$$\frac{\partial \langle \overset{\circ}{T}_i^* \rangle}{\partial \bar{\omega}} = - \frac{KT}{(1-\bar{\omega}_i) \langle \epsilon_i \rangle^2} \frac{\partial \langle \epsilon_i \rangle}{\partial \bar{\omega}} = - \frac{\langle \overset{\circ}{T}_i^* \rangle}{\langle \epsilon_i \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon_i \rangle}{\partial \bar{\omega}} = \frac{v_i \langle \overset{\circ}{T}_i^* \rangle}{\bar{\omega}} \chi_i^{(1)}$$

$$\frac{\partial \langle \overset{\circ}{T}_i^* \rangle}{\partial \bar{\omega}_i} = KT \frac{\langle \epsilon_i \rangle - (1-\bar{\omega}_i) \partial \langle \epsilon_i \rangle / \partial \bar{\omega}_i}{(1-\bar{\omega}_i)^2 \langle \epsilon_i \rangle^2} = \frac{\langle \overset{\circ}{T}_i^* \rangle}{1-\bar{\omega}_i} + \frac{x_i v_i^2 \langle \overset{\circ}{T}_i^* \rangle}{\bar{\omega}} \chi_i^{(1)}$$

$$\frac{\partial \langle q_i^* \rangle}{\partial \bar{\omega}} = - \frac{q_M}{(\langle \sigma_i \rangle^3)^2} \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial \bar{\omega}} = - \frac{\langle q_i^* \rangle}{\langle \sigma_i \rangle^3} \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial \bar{\omega}} = - \frac{v_i \langle q_i^* \rangle}{2\bar{\omega}} \chi_i^{(2)}$$

$$\frac{\partial \langle q_i^* \rangle}{\partial \bar{\omega}_i} = - \frac{\langle q_i^* \rangle}{\langle \sigma_i \rangle^3} \cdot \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle^3}{\partial \bar{\omega}_i} = - \frac{x_i v_i^2 \langle q_i^* \rangle}{2\bar{\omega}} \chi_i^{(2)}$$

1.4.- Derivadas de $g(i)$

$$\frac{\partial g(i)}{\partial \langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle} = \frac{4z}{\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} g_2^{(i)}) g^{(i)}$$

$$\frac{\partial g(i)}{\partial \langle q_1^* \rangle} = \frac{8z}{\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle} \langle q_1^* \rangle^{-1} (2\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} g_1^{(i)} - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} g_2^{(i)}) g^{(i)}$$

con

$$g^{(i)} = g^{(i)} (\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle)$$

$$g_1^{(i)} = g_1 (\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle)$$

$$g_2^{(i)} = g_2 (\langle \overset{\circ}{T}_1^* \rangle, \langle q_1^* \rangle)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln g(i)}{\partial \bar{\omega}} &= \frac{1}{g(i)} \frac{\partial g(i)}{\partial \langle T_1^* \rangle} \frac{\partial \langle T_1^* \rangle}{\partial \bar{\omega}} + \frac{1}{g(i)} \frac{\partial g(i)}{\partial \langle q_1^* \rangle} \frac{\partial \langle q_1^* \rangle}{\partial \bar{\omega}} \\ &= \frac{4z}{\langle T_1^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} g_1(i) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} g_2(i)) \frac{v_i \langle T_1^* \rangle}{\bar{\omega}} x_i^{(1)} \\ &\quad - \frac{8z}{\langle T_1^* \rangle} \langle q_1^* \rangle^{-1} (2\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} g_1(i) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} g_2(i)) \frac{v_i \langle q_1^* \rangle}{2\bar{\omega}} x_i^{(2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln g(i)}{\partial \bar{\omega}} &= \frac{4zv_i}{\bar{\omega} \langle T_1^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_1^* \rangle^{-4} g_1(i) (x_i^{(1)} - 2x_i^{(2)}) - \gamma^{-2} \langle q_1^* \rangle^{-2} g_2(i) (x_i^{(1)} - \\ &\quad - x_i^{(2)})) \end{aligned}$$

Ahora bien

$$x_i^{(1)} - 2x_i^{(2)} = v_i^{-1} \frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^{12} - v_i^{-1}$$

$$x_i^{(1)} - x_i^{(2)} = v_i^{-2} \frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} \left(\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle} \right)^6 - v_i^{-1}$$

Sustituyendo y simplificando queda

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln g(i)}{\partial \bar{\omega}} &= -\frac{1}{x_i} \frac{4zv_i^{-1}}{\langle T_{ii}^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_{ii}^* \rangle^{-4} g_1(i) - \gamma^{-2} \langle q_{ii}^* \rangle^{-2} g_2(i)) + \\ &\quad + \frac{1}{x_i} \frac{4zv_i^{-1}}{\langle T_{ii}^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_{ii}^* \rangle^{-4} g_1(i) - \gamma^{-2} \langle q_{ii}^* \rangle^{-2} g_2(i)) \end{aligned}$$

Análogamente

$$\frac{\partial \ln g(i)}{\partial \bar{\omega}_i} = \frac{1}{g(i)} \frac{g(i)}{\langle T_1^* \rangle} \frac{\partial \langle T_1^* \rangle}{\partial \bar{\omega}_i} + \frac{1}{g(i)} \frac{g(i)}{\langle q_1^* \rangle} \frac{\partial \langle q_1^* \rangle}{\partial \bar{\omega}_i}$$

Procedimiento como en el caso anterior

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln g(i)}{\partial \bar{\omega}_i} &= \frac{4z v_i x_i}{\bar{\omega} \langle T_i^* \rangle} \frac{\epsilon_{ii}}{\langle \epsilon_i \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} (\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle})^{12} g_1(i) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} (\frac{\sigma_{ii}}{\langle \sigma_i \rangle})^6 g_2(i)) \\ &- \frac{4z v_i x_i}{\bar{\omega} \langle T_i^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} g_1(i) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} g_2(i)) \\ &+ \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle} (\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-4} g_1(i) - \gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-2} g_2(i)) \end{aligned}$$

o bien, finalmente

$$\frac{\partial \ln g(i)}{\partial \bar{\omega}_i} = \frac{4z}{T_{ii}^*} (\gamma^{-4} q_{ii}^{*-4} g_1(i) - \gamma^{-2} q_{ii}^{*-2} g_2(i))$$

A.2.- Derivada de j_i respecto a q_M

$$\ln j_i = \ln 2\pi \gamma q_M + \ln g(i)$$

$$\frac{\partial \ln j_i}{\partial q_M} = \frac{1}{q_M} + \frac{\partial \ln g(i)}{\partial q_M}$$

$$\frac{\partial \ln g(i)}{\partial q_M} = \frac{4z}{\langle T_i^* \rangle \langle \sigma_i \rangle^3} \{ 4\gamma^{-4} \langle q_i^* \rangle^{-5} g_1(i) - 2\gamma^{-2} \langle q_i^* \rangle^{-3} g_2(i) \}$$

A.3.- Derivadas de A_c/NKT

3.1.- Derivadas respecto a q_M

$$\begin{aligned} A_c/NKT &= \frac{1}{x} (x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + x(x_A \ln x_A \ln x_B)) - x_A \ln j_A - x_B \ln j_B + \\ &+ \frac{z}{2KT} ((x_A \phi_A^\circ + x_B \phi_B^\circ) + x_A \bar{\omega}_A (\zeta_2 - \phi_A^\circ) + x_B \bar{\omega}_B (\zeta_3 - \phi_B^\circ)) - \\ &- \frac{z}{2} (x_A \ln \frac{x x_A}{1 - \bar{\omega}_A - \bar{\omega}/x_A} + x_B \ln \frac{x x_B}{1 - \bar{\omega}_B - \bar{\omega}/x_B} + \frac{1-x}{x} \ln \frac{(1-x)^2}{1-x(1+x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial ((A_c/NKT))}{\partial q_M} &= \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial q_M} \left(-x_A \frac{\partial \ln j_A}{\partial \bar{\omega}} - x_B \frac{\partial \ln j_B}{\partial \bar{\omega}} + \frac{z}{2KT} (\zeta_1 - \phi^o) \right) + \\
 &+ \frac{\partial \bar{\omega}_A}{\partial q_M} \left(-x_A \frac{\partial \ln j_A}{\partial \bar{\omega}_A} + x_A (\zeta_2 - \phi_A^o) \frac{z}{2KT} \right) + \frac{\partial \bar{\omega}_B}{\partial q_M} \left((-x_B \frac{\partial \ln j_B}{\partial \bar{\omega}_B} + \right. \\
 &+ x_B (\zeta_3 - \phi_B^o) \frac{z}{2KT}) + \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial q_M} \left(\frac{z}{2KT} \left(\bar{\omega} \frac{\partial (\zeta_1 - \phi^o)}{\partial \bar{\omega}} + x_A \bar{\omega}_A \frac{\partial (\zeta_2 - \phi_A^o)}{\partial \bar{\omega}} + \right. \right. \\
 &+ x_B \bar{\omega}_B \frac{\partial (\zeta_3 - \phi_B^o)}{\partial \bar{\omega}}) - \frac{z}{2} \left(\frac{1}{1 - \bar{\omega}_A - \bar{\omega}/x_A} + \frac{1}{1 - \bar{\omega}_B - \bar{\omega}/x_B} \right) \Big) + \\
 &+ \frac{\partial \bar{\omega}_A}{\partial q_M} \left(\frac{z}{2KT} \left(\bar{\omega} \frac{\partial (\zeta_1 - \phi^o)}{\partial \bar{\omega}_A} + x_A \bar{\omega}_A \frac{\partial (\zeta_2 - \phi_A^o)}{\partial \bar{\omega}_A} + x_B \bar{\omega}_B \frac{\partial (\zeta_3 - \phi_B^o)}{\partial \bar{\omega}_A} \right) - \right. \\
 &- \frac{z}{2} \left(\frac{1}{1 - \bar{\omega}_A - \bar{\omega}/x_A} + \frac{1}{1 - x(1 + \bar{\omega}_A x_A + \bar{\omega}_B x_B)} \right) \Big) + \frac{\partial \bar{\omega}_B}{\partial q_M} \left(\frac{z}{2KT} \left(\bar{\omega} \frac{\partial (\zeta_1 - \phi^o)}{\partial \bar{\omega}_B} + \right. \right. \\
 &+ x_A \bar{\omega}_A \frac{\partial (\zeta_2 - \phi_A^o)}{\partial \bar{\omega}_B} + x_B \bar{\omega}_B \frac{\partial (\zeta_3 - \phi_B^o)}{\partial \bar{\omega}_B} \Big) - \frac{z}{2} \left(\frac{1}{1 - \bar{\omega}_B - \bar{\omega}/x_A} - \right. \\
 &- \frac{1}{1 - x(1 + \bar{\omega}_A x_A + \bar{\omega}_B x_B)} \Big) \Big) - x_A \frac{\partial \ln j_A}{\partial q_M} - x_B \frac{\partial \ln j_B}{\partial q_M} + \\
 &+ \frac{z}{2KT} \left(\bar{\omega} \frac{\partial (\zeta_1 - \phi^o)}{\partial q_M} + x_A \bar{\omega}_A \frac{\partial (\zeta_2 - \phi_A^o)}{\partial q_M} + x_B \bar{\omega}_B \frac{\partial (\zeta_3 - \phi_B^o)}{\partial q_M} + \right. \\
 &+ \frac{z}{2KT} \left(x_A \frac{d\phi_A^o}{dq_M} + x_B \frac{d\phi_B^o}{dq_M} \right)
 \end{aligned}$$

Tomando logaritmos en el sistema de ecuaciones (2.5)

y derivando resulta

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial (\zeta_1 - \phi^o)/KT}{\partial \bar{\omega}} &= \frac{1}{x_A - \bar{\omega} - x_A \bar{\omega}_A} + \frac{1}{x_B - \bar{\omega} - x_B \bar{\omega}_B} + \frac{2}{\bar{\omega}} \\
 \frac{\partial (\zeta_1 - \phi^o)/KT}{\partial \bar{\omega}_A} &= \frac{1}{1 - \bar{\omega}_A - \bar{\omega}/x_A} \\
 \frac{\partial (\zeta_1 - \phi^o)/KT}{\partial \bar{\omega}_B} &= \frac{1}{1 - \bar{\omega}_B - \bar{\omega}/x_B}
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial(\zeta_2 - \phi_A^0)/KT}{\partial \bar{\omega}} = \frac{1}{x_A - \bar{\omega} - x_A \bar{\omega}_A}$$

$$\frac{\partial(\zeta_2 - \phi_A^0)/KT}{\partial \bar{\omega}_A} = \frac{1}{1 - \bar{\omega}_A - \bar{\omega}/x_A} + \frac{x x_A}{1 - x(1 + x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)} + \frac{2}{\bar{\omega}_A}$$

$$\frac{\partial(\zeta_2 - \phi_A^0)/KT}{\partial \bar{\omega}_B} = \frac{x x_B}{1 - x(1 + x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)}$$

$$\frac{\partial(\zeta_3 - \phi_B^0)/KT}{\partial \bar{\omega}} = \frac{1}{x_B - \bar{\omega} - x_B \bar{\omega}_B}$$

$$\frac{\partial(\zeta_3 - \phi_B^0)/KT}{\partial \bar{\omega}_A} = \frac{x x_A}{1 - x(1 + x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)}$$

$$\frac{\partial(\zeta_3 - \phi_B^0)/KT}{\partial \bar{\omega}_B} = \frac{1}{1 - \bar{\omega}_B - \bar{\omega}/x_B} + \frac{x x_B}{1 - x(1 + x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B)} + \frac{2}{\bar{\omega}_B}$$

Es decir

$$\begin{aligned} \frac{\partial(A_c/NKT)}{\partial q_M} = & -x_A \frac{\partial \ln j_A}{\partial q_M} - x_B \frac{\partial \ln j_B}{\partial q_M} + \frac{z}{2KT} \left(x_A \frac{d\phi_A^0}{dq_M} + x_B \frac{d\phi_B^0}{dq_M} \right) + \\ & + \frac{z}{2KT} \left(\bar{\omega} \frac{\partial(\zeta_1 - \phi_O)}{\partial q_M} + x_A \bar{\omega}_A \frac{\partial(\zeta_2 - \phi_A^0)}{\partial q_M} + x_B \bar{\omega}_B \frac{\partial(\zeta_3 - \phi_B^0)}{\partial q_M} \right) \end{aligned}$$

3.2.- Derivada respecto a x

Procediendo análogamente se llega a la expresión

$$\frac{\partial(A_c/NKT)}{\partial x} = \frac{z-1}{x^2} \ln(1-x) - \frac{z}{2x^2} \ln(1 - x(1 + x_A \bar{\omega}_A + x_B \bar{\omega}_B))$$

3..3.- Derivada respecto a T

Igualmente se llega a la expresión

$$\begin{aligned} \frac{\partial((A_c)/NKT)}{\partial T} = & -x_A \frac{\partial \ln j_A}{\partial T} - x_B \frac{\partial \ln j_B}{\partial T} + \frac{z}{2} x_A \frac{d\phi_A^0/KT}{dT} + x_B \frac{d\phi_B^0/KT}{dT} \\ & + \frac{z}{2} (\bar{\omega} \frac{\partial(\tau_1 - \phi^0)/KT}{\partial T} + x_A \bar{\omega}_A \frac{\partial(\tau_2 - \phi_A^0)/KT}{\partial T} + x_B \bar{\omega}_B \frac{\partial(\tau_3 - \phi_B^0)/KT}{\partial T}) \end{aligned}$$